



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월12일
(11) 등록번호 10-1200385
(24) 등록일자 2012년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/111 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7010888
(22) 출원일자(국제) 2008년11월28일
심사청구일자 2010년06월03일
(85) 번역문제출일자 2010년05월18일
(65) 공개번호 10-2010-0077201
(43) 공개일자 2010년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/071699
(87) 국제공개번호 WO 2009/069770
국제공개일자 2009년06월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-307350 2007년11월28일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP05301762 A
JP06016469 A
JP2005050875 A

(73) 특허권자
교세라 코포레이션
일본 교토후 후시미쿠 타케다토바도노쵸 6
(72) 발명자
후루세 타츠지
일본 카고시마켄 키리시마시 코쿠부야마시타쵸
1-4 교세라 코포레이션 소고켄큐쵸 나이
요코미네 신야
일본 카고시마켄 키리시마시 코쿠부야마시타쵸
1-1 교세라 코포레이션 카고시마코쿠부코쵸 나이
세노 히로아키
일본 카고시마켄 키리시마시 코쿠부야마시타쵸
1-4 교세라 코포레이션 소고켄큐쵸 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이준석

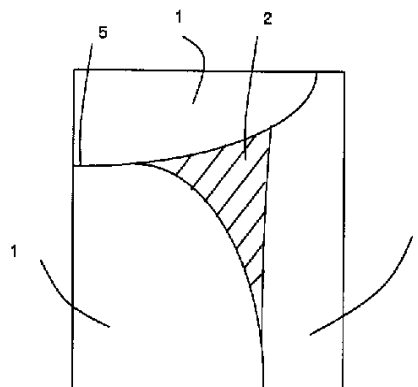
(54) 발명의 명칭 알루미늄나질 소결체, 그 제법, 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재, 및 유전체 공진기용 부재

(57) 요약

(과제) MHz대~GHz대에 있어서의 유전정점을 작게 할 수 있는 알루미늄나질 소결체, 그 제법, 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재, 및 유전체 공진기용 부재를 제공한다.

(해결 수단) Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.3질량% 이상 함유하고, 다른 원소로서 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05질량% 이상, Sr을 SrO 환산으로 0.01질량% 이상 함유하고, 알루미늄 나 결정 입자(1)를 주결정 입자로 하여 이루어지고, 알루미늄 나 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2)에 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상이 존재한다. 알루미늄의 우수한 내부식성과 기계적 특성, 전기 특성을 유지할 수 있음과 아울러, 알루미늄 나 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2)에 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 화합물로 이루어진 저손실 결정상이 존재하기 때문에 종래보다 MHz대~GHz대에서 저손실의 알루미늄나질 소결체를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2008-080842	2008년03월26일	일본(JP)
JP-P-2008-278133	2008년10월29일	일본(JP)
JP-P-2008-278134	2008년10월29일	일본(JP)
JP-P-2008-301038	2008년11월26일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

원소로서 Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.3질량% 이상 함유하고, 다른 원소로서 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05질량% 이상, Sr을 SrO 환산으로 0.01질량% 이상 함유함과 아울러, 알루미나 결정 입자를 주결정 입자로 하여 이루어지고, 상기 알루미나 결정 입자로 구성되는 3중점에 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상이 존재하는 알루미나질 소결체로서, 상기 결정상은 SrAl₂Si₂O₈형 결정상인 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상은 상기 알루미나 결정 입자로 구성되는 3중점 중 10% 이상의 3중점에 존재하는 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상은 상기 알루미나 결정 입자로 구성되는 3중점 중 60% 이상의 3중점에 존재하는 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

원소로서 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05~0.3질량%, Sr을 SrO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

원소로서 Mg를 MgO 환산으로 0.01~0.1질량%, Ca를 CaO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 알루미나 결정 입자의 평균 입경은 10 μ m 이상인 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

MgAl₂O₄ 및 CaAl₁₂O₁₉로 표시되는 화합물로 이루어진 결정상 중 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 알루미나질 소결체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

측정 주파수 1MHz에 있어서의 유전정접은 5 $\times 10^{-4}$ 이하, 측정 주파수 8.5GHz에 있어서의 유전정접은 5 $\times 10^{-4}$ 이

하인 것을 특징으로 하는 알루미늄나질 소결체.

청구항 10

알루미나 분말에 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물로 이루어진 원료 분말을 첨가하여 혼합한 후 소정 형상으로 성형하고, 대기 중에서 소성하여 원소로서 Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.3질량% 이상 함유하고, 다른 원소로서 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05질량% 이상, Sr을 SrO 환산으로 0.01질량% 이상 함유하는 알루미늄나질 소결체를 제작하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나질 소결체의 제법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 원료 분말은 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물을 대기 중에서 열처리한 것임을 특징으로 하는 알루미늄나질 소결체의 제법.

청구항 12

제 1 항에 기재된 알루미늄나질 소결체로 이루어진 것을 특징으로 하는 반도체 제조장치용 부재.

청구항 13

제 1 항에 기재된 알루미늄나질 소결체로 이루어진 것을 특징으로 하는 액정 패널 제조장치용 부재.

청구항 14

제 1 항에 기재된 알루미늄나질 소결체로 이루어진 것을 특징으로 하는 유전체 공진기용 부재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알루미늄나질 소결체 및 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재 및 유전체 공진기용 부재에 관한 것으로, 특히 반도체 제조장치의 내벽재(챔버)나 마이크로파 도입창, 샤워헤드, 포커싱, 실드링을 비롯한 부재나, 액정 패널 제조장치 스테이지, 미러, 마스크 홀더, 마스크 스테이지, 척, 레티클 등에 사용하는 부재, 또한 마이크로파나 밀리파 등의 고주파 영역에 있어서 사용되는 각종 공진기용 재료나 MIC용 유전체 기판 재료, 유전체 도파로용 재료 등에 적합하게 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 종래부터, 알루미늄나질 소결체는 내열성, 내약품성, 내플라즈마성이 우수하고, 또한 고주파 영역에서의 유전정접(tan δ)이 작기 때문에 반도체, 액정용 고주파 플라즈마 장치용 부재 등에 사용되고 있다.

[0003] 반도체 또는 액정 패널의 제조장치용 부재는 에칭, 클리닝용으로서 사용되는 반응성이 높은 할로젠계 부식 가스나 그들의 플라즈마와 접촉하기 때문에 높은 내부식성이 요구되어 일반적으로 99.0질량% 이상의 고순도의 알루미늄나질 소결체가 요구되고 있다. 한편, 고순도의 알루미늄나질 소결체가 됨에 따라서 소결성의 관점에서 유전정접이 커지고, 이에 따라 MHz대에서의 고주파 투과율이 저하하여 에너지 손실의 증가, 발열에 의한 부재의 파손이라고 하는 문제가 발생하는 것이 알려져 있다.

[0004] 알루미늄나질 소결체의 저손실화에 대해서, 소결 조제로서 SiO₂, CaO, MgO를 함유시키고, 그 함유량을 컨트롤하여 어느 범위 내로 함으로써 저온에서 소성하면서 고주파 유전특성을 향상시킨 알루미늄나질 소결체가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0005] 이 특허문헌 1에서는 알루미나 99.8~99.9질량%와 잔부가 소정 비율의 SiO₂, CaO, MgO로 이루어진 입계상 성분으로 구성하여 측정 주파수 8GHz에 있어서의 Q값이 10000 이상(유전정접이 0.0001 이하)인 마이크로파 공진기용 등의 알루미늄나질 소결체가 얻어진 것이 기재되어 있다.

[0006] 또한, 적어도 La, Ca, Sr, Ba, Sm, Nd 및 Ti 중 1종을 포함하고 Al과의 복합 산화물로 이루어진 이방성 형상의 제 2 상결정 입자를 함유시킴으로써 알루미늄나질 소결체의 내산화성 향상과 기계적 특성을 향상시킨 알루미늄나질

소결체가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

[0007] 이 특허문헌 2에는 알루미늄 모상의 평균 결정 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하이고, 또한 장경방향의 길이가 $20\mu\text{m}$ 이상인 제 2 상 결정 입자가 소결체 전량 중 1~20체적% 존재함으로써 파괴인성값 $4.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 과 실온 강도 580MPa 이상이 얻어진 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평 6-16469호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평 8-208317호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 1과 같이 SiO_2 , CaO , MgO 를 함유한 알루미늄질 소결체는 측정 주파수 8GHz에 있어서의 유전정접이 0.0001 이하인 것이 얻어지고 있다. 그러나, MHz대에서의 유전정접이 크고, 예를 들면 MHz대의 고주파가 사용되는 반도체용 고주파 플라즈마 장치용 부재 등에 사용했을 경우에는 MHz대의 고주파 투과율이 저하하여 에너지 손실의 증가, 발열에 의한 부재의 파손이라고 하는 문제가 발생하고 있다. 또한, 최근에는 MHz대~GHz대의 넓은 주파수 영역에서의 용도가 있고, 거기에서의 저손실화가 요구되고 있었다.

[0010] 또한, 특허문헌 2에서는 제 2 상 결정 입자가 소결체 전량 중 1~20체적% 존재하고 있어 파괴인성값이나 실온강도는 높지만, 유전정접이 낮아서 MHz대의 고주파가 사용되는 반도체용 고주파 플라즈마 장치용 부재 등에 사용했을 경우에는 MHz대의 고주파 투과율이 저하한다고 하는 문제가 있었다.

[0011] 본 발명은 MHz대~GHz대에 있어서의 유전정접을 작게 할 수 있는 알루미늄질 소결체, 그 제법, 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재 및 유전체 공진기용 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 알루미늄질 소결체는 원소로서 Al을 Al_2O_3 환산으로 99.3질량% 이상 함유하고, 다른 원소로서 Si를 SiO_2 환산으로 0.05질량% 이상, Sr을 SrO 환산으로 0.01질량% 이상 함유함과 아울러, 알루미늄 결정 입자를 주 결정 입자로 하여 이루어지고, 상기 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점에 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상이 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 이러한 알루미늄질 소결체에서는 원소로서 Al을 Al_2O_3 환산으로 99.3질량% 이상 함유하기 때문에 알루미늄 본래의 우수한 내부식성과 기계적 특성, 전기 특성을 유지할 수 있음과 아울러, 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점에 종래의 입계상 성분으로 이루어진 유리가 아니라 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 저손실 결정상이 존재하기 때문에 종래보다 MHz대~GHz대에서 저손실의 알루미늄질 소결체를 얻을 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 알루미늄질 소결체는 상기 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상이 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 형 결정상인 것을 특징으로 한다. $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 형 결정상은 MHz대~GHz대에서 저손실이기 때문에 MHz대~GHz대에서 저손실의 알루미늄질 소결체를 얻을 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 알루미늄질 소결체는 상기 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상이 상기 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점 중 10% 이상의 3중점에 존재하는 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명에서는 원소로서 Si, Al, M 및 O를 함유하는 저유전정접의 결정상이 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점 중 10% 이상의 3중점에 존재하기 때문에 알루미늄질 소결체의 저유전정접화를 더욱 도모할 수 있고, 측정 주파수 1MHz~8.5GHz에 있어서의 유전정접을 작게 할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 알루미늄질 소결체는 상기 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 결정상이 상기 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점 중 60% 이상의 3중점에 존재하는 것을 특징으로 한다.

- [0017] 이러한 알루미늄나질 소결체에서는 소결체 중의 3중점의 60% 이상에 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 저손실 결정상이 존재하기 때문에, 또한 한편으로 유전정점을 크게 하는 비정질상의 존재 비율이 적어지기 때문에 주파수 1MHz~8.5GHz에 있어서의 유전정점을 작게 할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 알루미늄나질 소결체는 원소로서 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05~0.3질량%, Sr을 SrO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하는 것을 특징으로 한다. 이러한 알루미늄나질 소결체에서는 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05~0.3질량%, Sr을 SrO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하고, 알루미늄나 결정 입자로 구성되는 3중점에 종래의 입계상 성분으로 이루어진 유리가 아니라 Si, Al, Sr 및 O 원소를 포함하는 저손실 결정상이 다수 존재하기 때문에 주파수 1MHz~8.5GHz에 있어서의 유전정점을 작게 할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 알루미늄나질 소결체는 원소로서 Mg를 MgO 환산으로 0.01~0.1질량%, Ca를 CaO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 이러한 알루미늄나질 소결체에서는 알루미늄나 결정 입자의 불균일한 이상 입성장을 억제하여 강도 저하를 억제할 수 있다. 또한, 알칼리 토금속 산화물은 소결 조제로서 기능하여 소결성을 향상시킬 수 있어, 대형 소결체의 중앙부이더라도 보이드나 결함을 절감시킬 수 있기 때문에 특히 MHz대에서 보다 저손실의 알루미늄나질 소결체를 얻을 수 있다. 또한, 소결성이 향상되기 때문에, 예를 들면 두께가 두꺼운 대형 소결체의 두께방향 중앙부가 충분히 소결되어 두께가 두꺼운 소결체 전체의 기계적 강도 등의 특성이 향상될 수 있다. 또한, Ca를 함유할 경우에는 Si, Al, Sr, Ca, O 원소를 포함하는 저손실의 SrAl₂Si₂O₈형 결정상, 예를 들면 (Sr, Ca)Al₂Si₂O₈로 표시되는 결정을 생성함으로써 알루미늄나질 소결체의 유전정점을 더욱 저하시킬 수 있다.
- [0021] 본 발명의 알루미늄나질 소결체에서는 상기 알루미늄나 결정 입자의 평균 입경이 10 μ m 이상인 것을 특징으로 한다. 알루미늄나 결정 입자의 평균 입경이 10 μ m 이상이기 때문에 입계의 수가 적어져서 유전정점을 더욱 작게 할 수 있어 주파수 1MHz~8.5GHz에 있어서의 유전정점을 더욱 작게 할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 알루미늄나질 소결체에서는 MgAl₂O₄ 및 CaAl₁₂O₁₉로 표시되는 화합물로 이루어진 결정상 중 적어도 1종을 더 함유하는 것을 특징으로 한다. 이들 결정상을 존재시킴으로써 유전정점을 높게 하는 비정질상을 감소시킬 수 있어 1MHz~8.5GHz의 영역에 있어서 유전정점을 저하시킬 수 있다. 특히 MgAl₂O₄, CaAl₁₂O₁₉는 이 결정 자체가 저유전정점이기 때문에 GHz대의 유전정점 저하에 유효하다.
- [0023] 또한, 본 발명의 알루미늄나질 소결체에서는 측정 주파수 1MHz에 있어서의 유전정점이 5×10^{-4} 이하, 측정 주파수 8.5GHz에 있어서의 유전정점이 5×10^{-4} 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 알루미늄나질 소결체의 제법은 알루미늄나 분말에 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물로 이루어진 원료 분말을 첨가하여 혼합한 후 소정 형상으로 성형하고, 대기 중에서 소성하여 원소로서 Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.3질량% 이상 함유하고, 다른 원소로서 Si를 SiO₂ 환산으로 0.05질량% 이상, Sr을 SrO 환산으로 0.01질량% 이상 함유하는 알루미늄나질 소결체를 제작하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 제법에 있어서 상기 원료 분말은 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물을 대기 중에서 열처리한 것임을 특징으로 한다.
- [0026] 이러한 알루미늄나질 소결체의 제법에서는 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물로 이루어진 원료 분말을 또는 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물을 대기 중에서 열처리하고, Sr과 Si가 일부 반응해서 합성된 원료 분말을 알루미늄나 분말에 첨가하고 혼합하여 대기 중에서 소성하기 때문에, 알루미늄나 분말 중에 입계상을 형성하기 위한 미량의 원료 분말을 충분히 균일하게 혼합할 수 있고, 소성 시에 입계상을 형성하는 원료 분말이 용융되고, 알루미늄나 결정 입자로 구성되는 3중점에 집합하고, 알루미늄나 분말로부터의 Al과 입계상을 형성하는 원료 분말로부터의 Sr 및 Si가 반응하여 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 화합물로 이루어진 저손실 결정상이 알루미늄나 결정 입자의 3중점에 다수 존재하게 된다.
- [0027] Sr 및 Si를 함유하는 혼합물을 대기 중에서 열처리하여 Sr과 Si가 일부 반응해서 합성된 원료 분말을 사용할 경우에는 Sr 및 Si를 함유하는 혼합물로 이루어진 원료 분말을 사용했을 경우보다 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 화합물로 이루어진 저손실 결정상의 존재 비율이 증가할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재 및 유전체 공진기용 부재는 상기 알루미늄나질 소

결체로 이루어진 것을 특징으로 한다. 이러한 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재 및 유전체 공진기용 부재에서는 MHz~GHz 간의 주파수 영역에 있어서 유전정접이 작기 때문에 MHz~GHz대에서의 고주파 투과율을 향상시킬 수 있고, 에너지 손실을 저감하고, 발열에 의한 부재의 파손을 억제할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 알루미늄나질 소결체에서는 Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.3질량% 이상 함유하기 때문에 알루미늄 본래의 우수한 내부식성과 기계적 특성, 전기 특성을 유지할 수 있음과 아울러, 알루미늄 나 결정 입자로 구성되는 3중점에 종래의 입계상 성분으로 이루어진 유리가 아니라 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 저손실 결정상이 다수 존재하기 때문에 종래보다 MHz대~GHz대에서 저손실의 알루미늄나질 소결체를 얻을 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 알루미늄나질 소결체의 제법에서는 알루미늄 나 분말 중에 입계상을 형성하기 위한 미량의 원료 분말을 충분히 균일하게 혼합할 수 있고, 소성 시에 입계상을 형성하는 원료 분말이 용융되고, 알루미늄 나 결정 입자의 3중점에 집합하고, Al과 Sr 및 Si가 반응하여 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 저손실 결정상이 알루미늄 나 결정 입자의 3중점에 다수 존재한 조직으로 할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 반도체 제조장치용 부재, 액정 패널 제조장치용 부재 및 유전체 공진기용 부재에서는 MHz~GHz 간의 주파수 영역에 있어서 유전정접이 작기 때문에 MHz~GHz대에서의 고주파 투과율을 향상시킬 수 있고, 에너지 손실을 저감하고, 발열에 의한 부재의 파손을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 알루미늄나질 소결체의 구조를 나타내는 개략단면도이다.
 도 2는 시료 No. 1-10의 전자회절상이다.
 도 3은 시료 No. 2-9의 전자회절상이다.
 도 4는 시료 No. 3-12의 알루미늄나질 소결체의 단면의 SEM 사진이다.
 도 5는 시료 No. 3-12의 TEM 사진 및 전자회절상이며, (a)는 3중점에 Si, Al 및 M을 함유하는 결정상이 존재하고 있는 부분을 나타내는 TEM 사진 및 전자회절상, (b)는 3중점에 Si, Al, M 및 O를 함유하는 비정질상이 존재하고 있는 부분을 나타내는 TEM 사진 및 전자회절상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 알루미늄나질 소결체는 알루미늄 나 결정 입자를 주결정 입자로 하고 원소로서 Si 및 Sr을 함유하는 알루미늄나질 소결체로서, 알루미늄 나 결정 입자로 구성되는 3중점에 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 저손실 결정상이 존재한다. 도 1에 알루미늄나질 소결체의 개략단면도를 나타낸다. 부호 1은 알루미늄 나 결정 입자이며, 부호 2는 3중점이다.

[0034] 본 출원에 있어서, 알루미늄 나 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2)이란 3개 이상의 알루미늄 나 결정 입자(1)로 구성되는 경계에 존재하는 입계로, 2개의 알루미늄 나 결정 입자(1)로 구성되는 경계에 존재하는 2면간 입계(5)와는 다르다.

[0035] 일반적인 알루미늄나질 소결체에서는 소결 조제로서 첨가한 부성분이 알루미늄 나 결정 입자 간에 유리 또는 유전정접이 높은 결정으로서 존재하여 알루미늄나질 소결체전체의 유전정접을 증대시키는 경향이 있었다. 그러나, 본원 발명과 같이, 알루미늄 나 결정 입자로 구성되는 3중점에 Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 저손실 결정상을 석출시키면, 이 결정상 자신의 유전정접이 낮기 때문에 알루미늄나질 소결체전체의 MHz대~GHz대에서의 유전정접을 저하시킬 수 있다.

[0036] 3중점(2)은 소결체의 임의의 단면에 있어서 다수 보여지지만, 각각의 3중점(2)에는 원소로서 Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상 또는 비정질상이 존재하고 있다. 또한, 3중점(2)에는 이들 결정상 또는 비정질상이 존재하고 있지 않고 다른 결정상이 존재하는 경우가 있다.

[0037] 또한, 상기한 바와 같이, 종래 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속이 소결 조제로서 알려져 있었지만, 알칼리 토금속 중 Sr, Ba에 대해서는 이온 반경이 크기 때문에 소결 조제로서 사용되고 있지 않고, 특히 Sr에 대해서는 적극적으로 사용한 예는 존재하지 않는다. 본 발명에서는 특히 Sr에 대해서는 소결 조제로서 사용하는 것이 아니라 저유

전정점의 결정상인 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 형 결정상을 석출시키기 위해서 사용하고, 그 저유전정점의 결정상의 존재에 의해 직접적으로 알루미늄질 소결체의 유전정점을 낮게 할 수 있다.

[0038] Si, Al, Sr 및 O 원소를 함유하는 저손실 결정상은 전기적 특성의 관점에서 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 형 결정인 것이 바람직하고, 본 결정의 생성에 의해 유전정점을 저감할 수 있다. $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 형 결정상으로서 그 밖에 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 정비조성이 아니라 화학양론조성으로부터 조금 벗어난 것이어도 좋다. 또한, 본 발명에 있어서는 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 형 결정이란 구성 원소의 일부가 다른 원소로 치환된 것도 포함하는 개념이다. 예를 들면, (Sr, Ca) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 등, $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 구성 원소의 일부가 다른 원소로 치환된 것도 포함하는 개념이다.

[0039] 본 발명에서는 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2) 중 10% 이상의 3중점(2)에 원소로서 Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상이 존재하고 있는 것이 바람직하다.

[0040] 이렇게 다수의 3중점(2) 중 적어도 10%에 Si, Al, Sr 및 O를 함유하는 화합물로 이루어진 결정상을 존재시키기 위해서, 후술하는 바와 같이, 결정상을 구성하는 Si 및 Sr의 원료 분말을 혼합하고, 이 혼합 분말을 알루미늄 분말에 첨가하고 있다. 종래와 같이, 알루미늄 분말에 Si 및 Sr의 원료 분말을 각각 개별로 알루미늄 분말에 첨가한 것에서는 알루미늄 결정 입자(1)의 3중점(2)에 Si 및 Sr가 편중되어 존재하고, 비정질상 또는 유전정점이 높은 결정상으로서 존재하고, Si, Al, Sr 및 O를 함유하는 화합물로 이루어진 결정상을 조금은 생성할 수 있을 가능성은 있지만, 본 발명과 같이 다수의 3중점(2) 중 적어도 10%에 Si, Al, Sr 및 O를 함유하는 결정상을 존재시킬 수 없어 알루미늄질 소결체 전체의 유전정점이 증대하는 경향이 있었다.

[0041] 이렇게, 저유전정점의 결정상이 3중점(2) 중 10% 이상의 3중점(2)에 존재하기 때문에 알루미늄질 소결체의 저유전정점화를 도모할 수 있다. 1MHz~8.5GHz 간의 주파수 영역에 있어서 유전정점을 저하시키기 위해서는 저유전정점의 Si, Al, Sr 및 O를 함유하는 결정상이 존재하는 입체 3중점(2)의 비율은 20% 이상이 바람직하다.

[0042] 또한, 본 발명에서는 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2)에서 상기 결정상이 존재하고 있지 않은 3중점(2)에는 원소로서 Si, Al, Sr 및 O를 함유하는 비정질상이 존재하고 있는 경우가 있다. 이 비정질상이 존재하는 3중점(2)은 임의의 단면의 소정 면적에 있어서 90% 이하, 특히 80% 이하인 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 비정질상의 존재에 의해 소결체의 치밀성을 향상시킬 수 있지만, 비정질상 자체는 유전정점을 높이기 때문에 비정질은 적은 편이 바람직하다.

[0043] 본 발명에서는 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2) 중 60% 이상의 3중점(2)에 원소로서 Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상이 존재하고 있는 것이 바람직하다. 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2) 중 60% 이상의 3중점(2)에 결정상이 존재한다는 것은 알루미늄질 소결체의 임의의 단면의 소정 면적에 있어서 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 다수의 3중점(2) 중 적어도 60%에 Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상이 존재하고 있는 것을 의미한다.

[0044] 본 발명에서는 다수의 3중점(2) 중 적어도 60%에 Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상을 존재시키기 위해서, 후술하는 바와 같이, 결정상을 구성하는 원료 분말을 혼합 분쇄하고, 이 혼합 분말을 가소(假燒)하고, Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상을 합성하고, 알루미늄 분말에 첨가하고 있다. 또는, Si, Al 및 Sr을 함유하는 화합물로 이루어진 결정상을 존재시키기 위해서 Si 및 Sr의 원료 분말을 혼합 분쇄하고, 이 혼합 분말을 가소하고, 이것을 알루미늄 분말에 첨가하고 있다.

[0045] 이렇게, 저유전정점의 결정상이 3중점(2) 중 60% 이상의 3중점(2)에 존재하기 때문에 알루미늄질 소결체의 저유전정점화를 더욱 도모할 수 있다. 1MHz~8.5GHz 간의 주파수 영역에 있어서도 유전정점을 저하시키기 위해서는 저유전정점의 결정상이 존재하는 입체 3중점(2)의 비율은 80% 이상이 바람직하다.

[0046] 또한, 본 발명에서는 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2)에서 상기 결정상이 존재하고 있지 않은 3중점(2)에는 원소로서 Si, Al 및 Sr을 함유하는 비정질상이 존재하고 있거나 또는 후술하는 결정상이 존재하고 있다. 이 원소로서 Si, Al 및 Sr을 함유하는 비정질상이 존재하는 3중점은 실질적으로 존재하지 않거나 임의의 단면의 소정 면적에 있어서 30% 이하, 특히 20% 이하로 되어 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 알루미늄질 소결체는 MgAl_2O_4 및 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 로 표시되는 화합물로 이루어진 결정상 중 적어도 1종을 더 함유하는 것이 바람직하다. 이들 결정은 알루미늄 결정 입자(1)로 구성되는 3중점(2)에 존재하고 있다. 이들 결정상을 생성시킴으로써 비정질상을 감소시킬 수 있고, 1MHz~8.5GHz의 영역에 있어서 유전정점을 저하시

킬 수 있다. 특히 $MgAl_2O_4$, $CaAl_{12}O_{19}$ 는 GHz대에서의 유전정점이 낮기 때문에 알루미늄질 소결체의 GHz대의 유전정점 저하에 유효하다.

- [0048] 또한, 본 발명의 알루미늄질 소결체는 평균 입경 D_{50} 이 $10\mu m$ 이상인 것이 바람직하다. 평균 입경 D_{50} 이 $10\mu m$ 이상으로 크기 때문에 입계의 수가 적어져서 유전정점을 더욱 작게 할 수 있고, 주파수 1MHz~8.5GHz에 있어서의 유전정점을 더욱 작게 할 수 있다.
- [0049] 저유전정점을 보다 안정시킨다고 하는 관점에서 알루미늄 결정 입자(1)의 평균 입경 D_{50} 은 $15\mu m$ 이상, 특히 $25\mu m$ 이상, 더욱이는 $40\mu m$ 이상인 것이 바람직하다. 알루미늄 결정 입자(1)의 평균 입경 D_{50} 은 기계적 특성이라고 하는 관점에서 $70\mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 평균 입경 D_{50} 이란 누적 입도 분포의 미립측으로부터 누적 50%의 입경을 말한다. 평균 입경은, 예를 들면 소성 온도로 제어할 수 있다.
- [0050] 한편, 알루미늄의 결정 입자의 평균 입경 D_{50} 이 $10\mu m$ 미만일 경우에는 유전정점은 약간 커지지만 소결체 강도는 향상될 수 있다.
- [0051] 그리고, 본 발명의 알루미늄질 소결체는 Al을 Al_2O_3 환산으로 99.3질량% 이상 함유하고 원소로서 Si 및 Sr을 함유하는 것이지만, 부성분으로서 Si 및 Sr 이외에 Mg를 포함할 수 있다. Mg는 임의의 성분이지만, Mg를 함유함으로써 유전정점 등의 전기 특성을 향상시킬 수 있음과 아울러, 소결성을 향상시킬 수 있어 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0052] 부성분으로서 Si, Mg, Sr 이외에 Ca를 포함하는 것이 바람직하다. Ca는 반드시 필요한 것이 아니지만, Mg와 마찬가지로 첨가함으로써 소결성이 개선되기 때문에 전기적?기계적 특성의 관점에서 적량 첨가하는 것이 바람직하다. Ca를 포함할 경우에는 알루미늄 결정 입자 간에 Ca를 포함하는 저손실 $SrAl_2Si_2O_8$ 형 결정상이 형성된다. 이 저손실 결정상은 전기적 특성의 관점에서 (Sr, Ca) $Al_2Si_2O_8$ 로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다. (Sr, Ca) $Al_2Si_2O_8$ 뿐만 아니라 화학양론조성으로부터 조금 벗어난 것이어도 좋다.
- [0053] 본 발명의 알루미늄질 소결체는 Al을 Al_2O_3 환산으로 99.3질량% 이상, 기타 부성분을 0.7질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. Al을 Al_2O_3 환산으로 99.3질량% 이상 함유함으로써 소결성의 개선과 동시에 Al_2O_3 의 우수한 내부식성과 기계적 특성, 전기 특성을 유지하는 것이 가능해진다. 부성분의 양이 0.7질량% 이상이 되면, 기계적?전기적 특성의 저하, 내플라즈마성의 저하로 연결된다. 따라서 Al을 Al_2O_3 환산으로 99.3질량% 이상, 부성분은 0.7질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 부성분은 소결체 중 Si를 SiO_2 환산으로 0.05~0.3질량%, Sr을 SrO 환산으로 0.01~0.16질량%, Mg를 MgO 환산으로 0.01~0.1질량%, Ca를 CaO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 조성 범위로 함으로써, Al_2O_3 의 소결성 향상과 Si, Al, Sr, O 원소를 포함하는 결정의 생성에 의한 기계적 특성, 전기적 특성의 개선이 가능해진다.
- [0055] 또한, Si를 SiO_2 환산으로 0.05~0.3질량%, Sr을 SrO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유한 것은 이들 원소에 의해 저손실의 Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 포함하는 결정상을 석출시키기 위해서이다. 한편, Si가 SiO_2 환산으로 0.05질량%보다 적을 경우에는 소결성이 저하하여 저손실 결정상이 형성되기 어려워지고, 0.3질량%보다 많아지면 소결되기 어려워진다. 특히 유전정점과 소결성이라고 하는 관점에서 Si는 SiO_2 환산으로 0.1~0.2질량%인 것이 바람직하다.
- [0056] Sr이 SrO 환산으로 0.01질량%보다 적을 경우에는 저손실 결정상이 형성되기 어려워지고, 0.16질량%보다 많을 경우에는 소결되기 어려워진다. 특히 유전정점과 소결성이라고 하는 관점에서 Sr은 SrO 환산으로 0.03~0.13질량%인 것이 바람직하다.
- [0057] 또한, 본 발명의 알루미늄질 소결체에서는 Mg를 MgO 환산으로 0.01~0.1질량%, Ca를 CaO 환산으로 0.01~0.16질량% 함유하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 알루미늄 결정 입자의 불균일한 이상 입성장을 억제하여 강도 저하를 억제할 수 있다. 또한, 알칼리 토금속 산화물은 소결조제로서 기능하여 소결성을 향상시킬 수 있고, 보이드나 결함을 절감시킬 수 있기 때문에 특히 대형 소결체이더라도 MHz대~GHz대에서 보다 저손실의 알루미늄질 소결체를 얻을 수 있다. 또한, 소결성을 향상시키기 위해서, 예를 들면 두께가 두꺼운 대형 소결체의 두께방향 중앙부

를 충분히 소결하여 두께가 두꺼운 소결체 전체의 기계적 강도 등의 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0058] 유전정접과 소결성이라고 하는 관점에서 Mg는 MgO 환산으로 0.02~0.08질량% 함유하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 유전정접과 소결성이라고 하는 관점에서 Ca는 CaO 환산으로 0.02~0.1질량%인 것이 바람직하다.
- [0059] 본 발명의 알루미나질 소결체에서는 측정 주파수 1MHz의 유전정접을 5×10^{-4} 이하로, 측정 주파수 8.5GHz의 유전정접을 5×10^{-4} 이하로 함으로써, 측정 주파수 1MHz~8.5GHz 간의 주파수 영역에 있어서도 유전정접이 5×10^{-4} 이하일 것을 예상할 수 있다. 상기 주파수 범위에 있어서, 보다 저유전정접의 2×10^{-4} 이하를 예상한다고 하는 관점에서 측정 주파수 1MHz의 유전정접을 2×10^{-4} 이하로, 8.5GHz의 유전정접을 2×10^{-4} 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0060] 즉, 알루미나질 소결체의 유전정접을 1MHz의 주파수에서 측정하고, 5×10^{-4} 이하를 확인함으로써 공간 전하 분극, 계면 분극, 쌍극자 분극에 의한 유전정접의 증대가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이들 요인에 의한 유전정접의 증대에 의한 피크는 1MHz보다 낮은 주파수대 또는 근방의 수 MHz의 주파수에 있기 때문에, 1MHz에서 5×10^{-4} 이하를 확인함으로써 1GHz 부근까지는 이들 요인에 의한 유전정접의 증대는 거의 없을 것이 예상된다.
- [0061] 또한, 8.5GHz에서 유전정접이 5×10^{-4} 이하인 것을 확인함으로써 이온 분극에 의한 유전정접의 증대가 없는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이온 분극에 의한 유전정접의 증대에 의한 피크는 8.5GHz보다 높은 주파수대 또는 근방의 수 GHz의 주파수에 있어, 8.5GHz에서 5×10^{-4} 이하를 확인함으로써 1GHz 부근까지는 이온 분극의 요인에 의한 유전정접의 증대는 없을 것이 예상된다.
- [0062] 따라서, 1MHz에서 5×10^{-4} 이하, 8.5GHz에서 5×10^{-4} 이하를 확인함으로써, 1MHz~8.5GHz 간, 특히 10MHz~1GHz 간의 주파수 영역에 있어서도 유전정접이 5×10^{-4} 이하일 것을 예상할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 알루미나질 소결체는 산업기계용 부품으로서 사용되고, 특히 반도체 제조장치나 액정 패널 제조장치에 사용되는 대형이고 두께가 있는 부재로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서의 반도체 제조장치용 부재란 반도체 제조장치의 내벽재(챔버)나 마이크로파 도입창, 샤워헤드, 포커스링, 실드링 등을 말한다. 액정 패널 제조장치용 부재란 스테이지, 미러, 마스크 홀더, 마스크 스테이지, 척, 레티클 등을 말한다.
- [0064] 특히, 반도체나 액정 패널의 제조장치용 부재로서 응용하기 위해서는 할로젠계 가스 하에서의 플라즈마에 대한 내식성이 우수할 필요가 있기 때문에, Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.5질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 소결성이라고 하는 관점에서 Al을 Al₂O₃ 환산으로 99.9질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 할로젠계 가스로서는, 예를 들면 SF₆, CF₄, CHF₃, ClF₃, NF₃, C₄F₈, HF 등의 불소계 가스, Cl₂, HCl, BCl₃, CCl₄ 등의 염소계 가스, 또는 Br₂, HBr, BBr₃ 등의 브롬계 가스 등이 있다. 또한, 반도체, 액정 패널 등의 에칭 효과를 높이기 위해서 상기 할로젠계 가스와 함께 Ar 등의 불활성 가스를 도입해서 플라즈마를 발생시키는 경우도 있다.
- [0065] 또한, 본 발명의 알루미나질 소결체는 마이크로파나 밀리파 등의 고주파 영역에 있어서, 유전체 공진기, MIC용 유전체 기관이나 도파로 등으로서도 사용된다. 특히 각종 유전체 공진기의 지지체 등의 유전체 공진기용 부재로서도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0066] 다음에, 본 발명의 알루미나질 소결체의 제법에 대해서 설명한다. 저유전정접의 알루미나질 소결체를 얻기 위해서는 알루미나 결정 입자에 의해 구성되는 3중점에 MHz대~GHz대에서의 유전정접이 낮은 결정상을 생성하는 것이 중요하다. 소결성 향상에 의한 고밀도화를 달성함으로써 더욱 저유전정접의 알루미나질 소결체를 얻을 수 있다.
- [0067] 본 발명의 알루미나질 소결체의 제법은 알루미나 분말에 Si 원과 Sr 원을 혼합해서 제작한 원료 분말, 또는 Si 원과 Sr 원을 혼합한 것을 대기 중에서 열처리한 원료 분말을 혼합하고, 이 혼합 분말을 성형한 후 대기 중에서 1500~1800℃에서 소성한다.
- [0068] Sr 원과 Si 원을 혼합해서 소성한 원료 분말이란 Si 원과 Sr 원을, 예를 들면 SrAl₂Si₂O₈형 결정상을 생성하도록 소정의 비율로 혼합하고, 대기 중에서 500℃~1400℃에서 열처리(가소라고도 함)함으로써 얻어지는 분말이다. 여기에서 말하는 Si 원, Sr 원으로서는 금속, 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염 등의 염류 중 어느 것이어도 좋다.

Si와 Sr의 원료 분말을 사용함으로써 알루미늄질 소결체 중에서의 Si와 Sr의 분포를 균일한 것으로 하여 불균일한 소결 조직을 없애는 것이 가능해진다.

- [0069] 또한, Si와 Sr의 반응을 우선적으로 일으켜서 알루미늄 결정 입자 간에 Si와 Sr, Al, O 원소로 이루어진 유전정접이 낮은 결정을 생성하는 것이 가능해진다. Si와 Sr의 분포가 불균일하면, 비정질상(유리) 또는 고유전정접의 결정상이 생성되어 알루미늄질 소결체 전체의 유전정접이 증대하는 원인이 된다.
- [0070] 또한, Si 원과 Sr 원과 Al 원을 SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성하도록 소정의 비율로 혼합하고, 대기 중에서 500℃~1400℃에서 소성하고, 직접 SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성하고, 이것을 알루미늄 분말에 첨가할 수도 있다. 이 경우에는, 보다 확실하게 SrAl₂Si₂O₈형 결정을 알루미늄질 소결체 중에 분산시킬 수 있다. 이렇게, 적어도 Si 원과 Sr 원을 혼합해서 대기 중에서 열처리한 원료 분말을 알루미늄 분말에 첨가함으로써 3중점 중 60% 이상의 3중점에 SrAl₂Si₂O₈형 결정을 존재시킬 수 있다. 또한, 열처리 온도를 변경함으로써 3중점 중의 SrAl₂Si₂O₈형 결정의 존재 비율을 제어할 수 있다.
- [0071] 한편, Si 원과 Sr 원을, 예를 들면 SrAl₂Si₂O₈형 결정상을 생성하도록 소정의 비율로 혼합하고, 이것을 가소하지 않고 그대로 알루미늄 분말에 첨가할 수도 있다. 이러한 경우에도, SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성할 수 있고, 이 경우에는 10~30%의 3중점에 SrAl₂Si₂O₈형 결정을 존재시킬 수 있다. 그리고, 이 경우에는 열처리 공정을 생략할 수 있어 공정을 간략화할 수 있음과 아울러, Si 원과 Sr 원을 가소해서 첨가하는 경우와 비교하여 비정질상이 다수 생성된다.
- [0072] 즉, SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성하는 조성비로 혼합한 Si 원과 Sr 원의 혼합 분말을 사용함으로써 Si와 Sr의 반응을 우선적으로 일으켜서 알루미늄 결정 입자 간에 Si, Sr, Al, O 원소로 이루어진 유전정접이 낮은 결정, 예를 들면 SrAl₂Si₂O₈형 결정을 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점 중 10% 이상의 3중점에 존재시키는 것이 가능해진다. Si와 Sr의 분포가 불균일하면, 비정질상이 다수 생성되거나 또는 고유전정접의 결정상이 생성되어 알루미늄질 소결체 전체의 유전정접이 증대하는 원인이 된다. 또한, SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성하는 조성비로 혼합한 Si 원과 Sr 원의 혼합 분말을 가소할 경우보다 공정수를 삭감할 수 있어 저비용화를 도모할 수 있다.
- [0073] 원료 분말로는 Sr 원과 Si 원과 Ca 원을 혼합하거나 또는 Sr 원과 Si 원과 Al 원과 Ca 원을 혼합하여 가소하는 경우도 있다. Ca 원으로서는 금속, 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염 등의 염류 중 어느 것이어도 좋다. Sr 원과 Si 원과 Ca 원을 첨가 혼합하는 것만으로 또는 Sr 원과 Si 원과 Al 원과 Ca 원을 첨가 혼합하는 것만으로 가소하지 않는 것을 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 Sr 원과 Si 원 또는 Sr 원과 Si 원과 Ca 원을 첨가 혼합해서 대기 중에서 가소한 원료 분말, Sr 원과 Si 원과 Ca 원 또는 Sr 원과 Si 원과 Al 원과 Ca 원을 첨가 혼합하는 것만으로 가소하지 않는 원료 분말과 Mg 원을 포함하는 원료 분말을 알루미늄 분말에 혼합하고, 대기 중에서 소성하는 경우도 있다. Mg 원으로서는 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염 등의 염류 등을 분말 또는 수용액 등으로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0075] 성형에는 프레스 성형, 캐스팅, 냉간 정수압 성형, 또는 냉간 정수압 처리 등의 성형법이 사용가능하다. 다음에, 얻어진 성형체를 대기 중에서 1500~1800℃의 온도 범위에서 소성한다. 이것에 의해, 고밀도이고 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점에 Si, Sr, Al, O 원소를 함유하는 화합물로 이루어진 결정상이 생성된 알루미늄질 소결체를 제작하는 것이 가능해진다.
- [0076] 본 발명의 알루미늄질 소결체의 유전정접의 측정법에 대해서 설명한다.
- [0077] 소결체를 측정 주파수 1MHz와 8.5GHz에서 유전정접을 측정하고, 1MHz에서 5×10^{-4} 이하, 8.5GHz에서 5×10^{-4} 이하의 것을 양품으로 하여 사용함으로써 측정 주파수 1MHz~8.5GHz 간의 주파수 영역에 있어서도 유전정접이 5×10^{-4} 이하일 것을 예상할 수 있다. 이 방법에 의해, 유전정접에 관해서 고정밀도의 커패시턴스 미터(Hewlett-Packard Company 제품: HP-4278A)과 네트워크 애널라이저(Agilent Technologies 제품: 8722ES)를 사용할 수 있고, 종래의 임피던스 애널라이저에서는 보장할 수 없는 1MHz~8.5GHz대에 있어서의 저유전정접 재료의 설계가 가능해진다.
- [0078] JIS C2141에 의거해서 커패시턴스 미터로 유전정접을 측정할 때의 치수의 시료를 사용해서 네트워크 애널라이저로 측정할 때에는 측정 주파수는 8.5GHz에서 다소 벗어나는 경우가 있다. 이 차이는 샘플 외형 치수 정밀도나

재료의 유전을 불균형으로부터 오는 것이며, Al₂O₃ 99.3% 이상의 알루미나질 소결체일 경우 8.5±0.3GHz가 예상된다.

[0079] 즉, 종래, 측정 주파수 1MHz에 있어서의 유전정점은 커패시턴스 미터(HP-4278A), 측정 주파수 8.5GHz에 있어서의 유전정점은 공동 공진기법(네트워크 애널라이저 8722ES)을 사용해서 측정하고, 측정 오차가 각각 $\pm 2 \times 10^{-4}$ 이하, $\pm 0.1 \times 10^{-4}$ 이하의 정밀도가 좋은 유전정점이 얻어지는 것이 알려져 있지만, 반도체, 액정 패널 제조장치용 부재에 요구되는 1MHz~8.5GHz, 특히 10MHz~1GHz에 있어서의 주파수 영역에서는 임피던스 애널라이저(Hewlett-Packard Company 제품: HP-4291A)에 의한 측정밖에 없고, 그 측정 오차는 작아도 $\pm 30 \times 10^{-4}$ 정도이어서 5×10^{-4} 이하의 유전정점에 대해서는 측정 정밀도가 매우 낮다.

[0080] 그래서, 1MHz~8.5GHz에 있어서의 주파수 영역의 유전손실을 측정 정밀도가 낮은 임피던스 애널라이저로 직접 측정하지 않고 측정 주파수 1MHz와 8.5GHz에 있어서의 유전정점을 측정하고, 측정 주파수 1MHz와 8.5GHz에 있어서의 유전정점이 5×10^{-4} 이하의 범위에 있을 경우에는 측정 주파수 1MHz~8.5GHz, 특히 10~100MHz 간의 주파수 영역에 있어서도 유전정점을 5×10^{-4} 이하로 인정할 수 있어, 측정 주파수 1MHz~8.5GHz에 있어서의 유전정점을 용이하게 또한 정확하게 측정할 수 있다.

[0081] (실시에 1)

[0082] 우선, SiO₂와 SrCO₃, CaCO₃의 분말을 각각 SiO₂ 환산으로, SrO 환산, CaO 환산으로 표 1에 나타내는 원료 조성이 되도록 칭량(SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성할 수 있도록 칭량), 혼합해서 혼합 분말을 얻었다. 이 혼합 분말을 대기 중에서 1000℃~1300℃에서 열처리하고, 알루미나 불밀로 48~72시간 분쇄를 행하여 원료 분말을 제작했다.

[0083] 순도가 99.95%인 Al₂O₃ 분말에 상기 원료 분말과 Mg(OH)₂ 분말을 MgO 환산으로 표 1에 나타내는 비율로 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 알루미나 불밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후, 조립(造粒)하고, 이 혼합 분말을 1t/cm²의 압력으로 금형 성형해서 원주상 성형체를 제작하고, 1600℃에서 대기 중에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미나질 소결체를 얻었다.

[0084] 이 알루미나질 소결체 원소의 정량 분석을 ICP 발광 분광분석으로 행하고, 표 1에 Al을 Al₂O₃ 환산, Si를 SiO₂ 환산으로, Sr을 SrO 환산, Mg를 MgO 환산으로, Ca를 CaO 환산으로 기재했다. 또한, Al, Si, Sr, Mg, Ca 이외의 원소를 잔부로 하고 그 양도 기재했다. 잔부는 주로 Na₂O와 Fe₂O₃이었다.

[0085] 또한, X선 회절측정에 의해 표 1의 시료 모두가 알루미나 결정 입자를 주결정 입자로 하는 것을 확인했다. 또한, MgAl₂O₄ 또는 CaAl₁₂O₁₉로 표시되는 화합물로 이루어진 결정상의 유무에 대해서 X선 회절측정에 의해 확인하고, 표 2에 스피넬 등의 존재 유무로서 기재했다.

[0086] 얻어진 소결체의 높이방향 중앙부에서 두께 1mm의 시료를 잘라내어 밀도, 유전정점을 측정하고 표 2에 기재했다. 밀도는 아르키메데스법으로 측정했다.

[0087] 또한, 유전정점 tan δ는 1MHz, 12MHz, 8.5GHz에서 행하고, 각각 커패시턴스 미터(HP-4278A), 임피던스 애널라이저(HP-4291A), 공동 공진기법(네트워크 애널라이저 8722ES)을 이용해서 측정했다.

[0088] 또한, 임피던스 애널라이저에 의해 1MHz~1GHz에 있어서의 유전정점의 주파수 의존성도 확인했다. 그 결과, 이번 시료에 있어서 장치의 정밀도상 1MHz~1GHz에 있어서의 유전정점은 1~10MHz와 100MHz~1GHz에 있어서의 유전정점이 높고, 그 사이의 주파수대에서 낮다고 하는 경향이 있고, 특히 10~100MHz에 있어서의 유전정점이 낮다고 하는 경향이 있었다. 또한, 10~100MHz의 주파수대에서 유전정점에 피크는 보이지 않고 평평한 형상이었다.

[0089] 우선, 네트워크 애널라이저를 사용해서 직경 50mm×두께 1mm의 시료를 지그로 협지하고 8.5GHz에 있어서의 유전정점을 구하고, 그 다음에 임피던스 애널라이저를 사용해서 상기 직경 50mm×두께 1mm의 시료를 지그로 협지하고 12MHz에 있어서의 유전정점을 구하고, 그 후 JIS C2141에 의거하여 상기 직경 50mm×두께 1mm의 시료의 상하면에 전극을 형성하고, 커패시턴스 미터로 1MHz에서 있어서의 유전정점을 구했다.

[0090] 또한, 각 소결체 중의 결정상의 분석은 투과형 전자현미경(TEM)을 사용하여 에너지 분산형 X선 분광분석(EDS)과 제한시야 전자선 회절에 의해 행하여 MA₁₂Si₂O₈형 결정상(M은 Sr 및 Ca 중 적어도 1종)의 유무에 대해서 입계 3

중점을 3개소 확인하여 결정상의 발생 비율과 비정질상의 발생 비율을 표 2에 기재했다. 또한, 표 1에 SrAl₂Si₂O₈형 결정상의 유무에 대해서 기재했다.

[0091] 또한, 입계 3중점의 것이 비정질상인지 아닌지는 제한시야 전자선 회절에 의해 확인했다. 비정질상은 Si, Al, Sr, O 원소를 함유하고 있었다. 또한, 3중점에 있어서의 결정상은 MA₂Si₂O₈형 결정상이며, M은 표 2에 나타낸 바와 같이 Sr 또는 Ca, 또는 Sr과 Ca이었다. 도 2에 시료 No. 1-10의 전자회절상을 나타냈다.

[0092] 또한, 알루미나 결정 입자의 평균 입경 D₅₀에 대해서 상기 시료의 주사형 전자현미경사진(500배)에 대해서 0.0432mm²의 범위에서 화상 해석장치에 의해 각 결정 입자의 직경을 구하고 평균 입경 D₅₀을 산출하여 표 2에 기재했다.

[0093] 또한, 알루미나질 소결체의 굽힘강도를 JIS R1601에 의거해서 측정하여 표 2에 기재했다.

표 1

시료 No.	원료 조성(질량%)					소결체 조성(질량%)						결정상의 유무 ¹⁾
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	SrO	잔부	
1-1	99.71	0.13	0.05	0.08	0.03	99.64	0.15	0.05	0.09	0.03	0.04	유
1-2	99.71	0.12	0.05	0.07	0.05	99.64	0.14	0.05	0.08	0.05	0.04	유
1-3	99.71	0.12	0.04	0.07	0.06	99.64	0.15	0.04	0.07	0.06	0.04	유
1-4	99.79	0.11	—	—	0.10	99.73	0.13	—	—	0.10	0.04	유
1-5	99.79	0.11	0.01	—	0.09	99.73	0.13	0.01	—	0.09	0.04	유
1-6	99.78	0.10	0.03	—	0.09	99.73	0.12	0.03	—	0.09	0.03	유
1-7	99.78	0.09	0.05	—	0.08	99.73	0.11	0.05	—	0.08	0.03	유
1-8	99.77	0.07	0.10	—	0.06	99.73	0.09	0.10	—	0.06	0.02	유
1-9	99.72	0.14	0.05	0.05	0.04	99.64	0.16	0.05	0.07	0.04	0.04	유
1-10	99.71	0.14	0.05	0.04	0.06	99.65	0.16	0.05	0.05	0.06	0.03	유
1-11	99.70	0.16	0.03	0.04	0.07	99.64	0.18	0.03	0.05	0.07	0.03	유
1-12	99.42	0.28	0.10	0.08	0.12	99.30	0.32	0.10	0.12	0.12	0.04	유
*1-13	99.70	0.17	0.09	0.04	—	99.65	0.17	0.09	0.05	—	0.04	무

* 표시는 본 발명의 범위외의 시료를 나타낸다.

1): SrAl₂Si₂O₈형 결정상의 유무

[0094]

표 2

시료 No.	3중점 중의 존재 비율 (%)			스피넬 등의 존재 유무	평균입경 D ₅₀ 입경 (μm)	굽힘강도 MPa	밀도 (g/cm ³)	유전손실 tan δ (×10 ⁻⁴)		
	MAl ₂ Si ₂ O ₈	M 종류	비정 질상					1MHz	12MHz	8.5GHz
1-1	80.0	Sr,Ca	13.3	CaAl ₁₂ O ₁₉	3.0	380	3.89	12	1.6	1.7
1-2	73.3	Sr,Ca	20.0	CaAl ₁₂ O ₁₉	3.0	380	3.90	18	3.4	1.8
1-3	63.3	Sr,Ca	33.3	CaAl ₁₂ O ₁₉	3.0	380	3.91	20	5.1	1.8
1-4	80.0	Sr	20.0	없음	9.7	350	3.84	13	2.9	1.4
1-5	83.3	Sr	16.7	없음	9.8	360	3.87	11	3.0	1.4
1-6	86.7	Sr	13.3	없음	9.0	370	3.88	9	2.7	1.3
1-7	86.7	Sr	33.3	없음	5.0	360	3.88	19	3.8	1.7
1-8	56.7	Sr	30.0	MgAl ₂ O ₄	1.0	390	3.89	29	4.8	2.2
1-9	80.0	Sr,Ca	6.7	CaAl ₁₂ O ₁₉	5.0	360	3.89	10	2.4	1.5
1-10	86.7	Sr,Ca	10.0	CaAl ₁₂ O ₁₆	5.0	360	3.90	5	2.6	1.3
1-11	80.0	Sr,Ca	6.7	CaAl ₁₂ O ₁₉	5.0	360	3.90	10	0.2	0.8
1-12	90.0	Sr,Ca	3.3	MgAl ₂ O ₄	9.8	360	3.90	1	1.5	0.8
*1-13	3.3	Ca	70.0	MgAl ₂ O ₄	5.0	360	3.89	40	7.0	1.4

* 표시는 본 발명의 범위의 시료를 나타낸다.

[0095]

[0096]

표 1, 2로부터, Al₂O₃ 이외에 부성분으로서 Si, Sr, O 원소를 포함하는 본 발명의 시료에서는 알루미늄 결정 입자 간에 Si, Al, Sr, O 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 SrAl₂Si₂O₈형 결정상이 생성되어 있고, 유전정점이 8.5GHz에 있어서 2.2×10^{-4} 이하임과 아울러 1MHz에 있어서 29×10^{-4} 이하, 12MHz에 있어서도 5.1×10^{-4} 이하의 저손실인 것을 알 수 있다.

[0097]

또한, Si, Al, Sr 및 O의 각 원소를 함유하는 SrAl₂Si₂O₈형 결정상이 알루미늄 결정 입자로 구성되는 3중점 중 60% 이상의 3중점에 존재할 경우에는 유전정점이 보다 작아져 있는 것을 알 수 있다. 또한, 알루미늄 결정 입자의 평균 입경이 9.8μm 이하이기 때문에 굽힘강도가 350MPa 이상으로 되어 있는 것을 알 수 있다.

[0098]

한편, 비교예의 시료 No. 1-13의 시료는 하기와 같이 해서 제작했다. 순도가 99.95%의 Al₂O₃ 분말에 SiO₂ 분말, CaCO₃ 분말, Mg(OH)₂ 분말을 표 1의 시료 No. 1-13에 나타내는 비율로 각각 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 불밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후 조립하고, 이 혼합 분말을 1t/cm²의 압력으로 금형 성형해서 성형체를 제작하고, 1600℃에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미늄질 소결체를 얻었다.

[0099]

얻어진 소결체의 높이방향 중앙부(두께 1mm)를 잘라내어 상기 실시예와 동일한 방법에 의해 평가했다. 분석 결과, 알루미늄 결정 입자 간에는 Si, Ca, Al, O 원소로 이루어진 결정이 약간 생성되어 있었다. 유전정점의 값은 8.5GHz에서는 1.4×10^{-4} 이하로 저손실이었지만, 1MHz에 있어서 40×10^{-4} , 12MHz에 있어서 7×10^{-4} 로 높아서 MHz 대에 있어서 유전손실이 높았다.

[0100]

(실시예 2)

[0101]

우선, SiO₂와 SrCO₃, CaCO₃, BaCO₃의 분말을 칭량(SrAl₂Si₂O₈형 결정을 생성할 수 있도록 칭량), 혼합해서 혼합 분말을 얻었다. 이 분말을 1000℃~1300℃에서 열처리하고, 알루미늄 불밀로 48~72시간 분쇄를 행하여 원료 분말을 제작했다.

[0102]

순도가 99.95%인 Al₂O₃ 분말에 상기 원료 분말과 Mg(OH)₂ 분말을 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 알루미늄 불밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후, 조립하고, 이 혼합 분말을 1t/cm²의 압력으로 금형 성형해서 원주상 성형체를 제작하고, 대기 중에서 1680℃의 온도에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미늄질 소결체를 얻었다.

- [0103] 이 알루미늄나질 소결체의 원소의 정량분석을 ICP 발광 분광분석으로 행하고, 표 1에 Al을 Al_2O_3 환산, Si를 SiO_2 환산으로, Sr을 SrO 환산, Mg를 MgO 환산으로, Ca를 CaO 환산으로, Ba를 BaO 환산으로 기재했다. 또한, Al, Si, Sr, Mg, Ca, Ba 이외의 원소를 잔부로 하고 그 양도 기재했다. 잔부는 주로 Na_2O 와 Fe_2O_3 이었다. X선 회절측정에 의해, 표 3의 시료 모두가 알루미늄나 결정 입자를 주결정 입자로 하는 것을 확인했다. 또한, $MgAl_2O_4$ 또는 $CaAl_{12}O_{10}$ 로 표시되는 화합물로 이루어진 결정상의 유무에 대해서 X선 회절측정에 의해 확인하고, 표 4에 스피넬 등의 존재 유무로서 기재했다.
- [0104] 얻어진 소결체의 높이방향 중앙부에서 두께 1mm의 시료를 잘라내어 밀도, 유전정점을 측정하고, 표 4에 기재했다. 밀도는 아르키메데스법으로 측정했다.
- [0105] 또한, 유전정점 $\tan \delta$ 는 1MHz, 12MHz, 8.5GHz에서 행하고, 각각 커패시턴스 미터(HP-4278A), 임피던스 애널라이저(HP-4291A), 공동 공진기법(네트워크 애널라이저 8722ES)을 사용해서 측정했다. 커패시턴스 미터의 측정 오차는 $\pm 2 \times 10^{-4}$ 이하이며, 공동 공진기법의 측정 오차는 $\pm 0.1 \times 10^{-4}$ 이하이지만, 임피던스 애널라이저의 측정 오차는 $\pm 30 \times 10^{-4}$ 이기 때문에 임피던스 애널라이저에 의한 12MHz의 유전정점이 5×10^{-4} 미만일 경우에는 <5로 표 4에 기재했다.
- [0106] 또한, 임피던스 애널라이저에 의해 1MHz~1GHz에 있어서의 유전정점의 주파수 의존성도 확인했다. 그 결과, 이번 시료에 있어서 장치의 정밀도상 1MHz~1GHz에 있어서의 유전정점은 1~10MHz와 100MHz~1GHz에 있어서의 유전정점이 높고, 그 사이의 주파수대에서 낮다고 하는 경향이 있고, 특히 10~100MHz에 있어서의 유전정점이 낮다고 하는 경향이 있었다. 또한, 10~100MHz의 주파수대에서 유전정점에 피크는 보여지지 않고 평평한 형상이었다.
- [0107] 우선, 네트워크 애널라이저를 사용해서 직경 50mm×두께 1mm의 시료를 지그로 협지하여 8.5GHz에 있어서의 유전정점을 구하고, 다음에 임피던스 애널라이저를 사용해서 상기 직경 50mm×두께 1mm의 시료를 지그로 협지하여 12MHz에 있어서의 유전정점을 구하고, 그 후 JIS C2141에 의거하여 상기 직경 50mm×두께 1mm의 시료의 상하면에 전극을 형성하고, 커패시턴스 미터로 1MHz에서 있어서의 유전정점을 구했다.
- [0108] 또한, 각 소결체 중의 결정상의 분석은 투과형 전자현미경(TEM)을 사용해서 에너지 분산형 X선 분광분석(EDS)과 제한시야 전자선 회절에 의해 행하여 $MA_2Si_2O_8$ 형 결정상(M은 Sr, Ca 및 Ba 중 적어도 1종)의 유무에 대해서 입계 3중점을 30개소 확인하고, 결정상의 존재 비율과 비정질상의 존재 비율을 표 4에 기재했다. 또한, 입계 3중점의 것이 비정질상인지 아닌지는 제한시야 전자선 회절에 의해 확인했다. 비정질상은 Si, Al, Sr, O 원소를 함유하고 있었다. Si, Al, Sr, O 원소를 포함하는 결정상은 $SrAl_2Si_2O_8$ 형 결정상이며, M은 표 4에 나타낸 바와 같이 Sr과 Ca, 또는 Sr과 Ca와 Ba 또는 Ca이었다. 도 3에 시료 No. 2-9의 전자선 회절 사진을 나타냈다.
- [0109] 또한, 알루미늄나 결정 입자의 평균 입경 D_{50} 은 상기 시료의 주사형 전자현미경사진(500배)에 대해서 0.0432mm^2 의 범위에서 화상 해석장치로 각 결정 입자의 직경을 구하고, 평균 입경 D_{50} 을 산출하여 표 4에 기재했다.
- [0110] 또한, 알루미늄나질 소결체의 굽힘강도를 JIS R1601에 의거해서 측정하여 표 4에 기재했다.

표 3

시료 No.	소결체 조성(질량%)							결정상의 유무 ¹⁾
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SrO	MgO	CaO	BaO	잔부	
*2-1	99.65	0.02	0.08	0.10	0.11	-	0.04	유
2-2	99.65	0.05	0.08	0.05	0.13	-	0.04	유
2-3	99.55	0.20	0.08	0.02	0.11	-	0.04	유
2-4	99.5	0.25	0.08	0.03	0.10	-	0.04	유
2-5	99.45	0.3	0.08	0.03	0.10	-	0.04	유
*2-6	99.25	0.5	0.04	-	0.17	-	0.04	유
2-7	99.65	0.20	0.01	0.05	0.01	0.04	0.04	유
2-8	99.55	0.25	0.06	0.05	0.05	-	0.04	유
2-9	99.65	0.14	0.10	0.06	0.01	-	0.04	유
2-10	99.55	0.14	0.16	0.10	0.01	-	0.04	유
*2-11	99.25	0.14	0.50	0.03	0.04	-	0.04	유
2-12	99.30	0.30	0.15	0.10	0.11	-	0.04	유
2-13	99.45	0.20	0.10	0.10	0.11	-	0.04	유
*2-14	99.65	0.17	-	0.09	0.05	-	0.04	무

* 표시는 본 발명의 범위 외의 시료를 나타낸다.

1): SrAl₂Si₂O₈ 형 결정상의 유무

[0111]

표 4

시료 No.	3종집 중의 존재비율 (%)			스피넬 등의 존재 유무	평균입경 D ₅₀ 입경 (μm)	굽힘강도 MPa	밀도 (g/cm ³)	유전정접 tan δ (× 10 ⁻⁴)		
	MAI ₂ Si ₂ O ₈	M	비정질상					1MHz	12MHz	8.5GHz
*2-1	50.0	Sr,Ca	40.0	MgAl ₂ O ₄	10	350	3.87	29	<5	8.2
2-2	60.0	Sr,Ca	37.0	CaAl ₁₂ O ₁₉	20	330	3.88	4	<5	2.2
2-3	90.0	Sr,Ca	3.0	CaAl ₁₂ O ₁₉	40	312	3.88	1	<5	2.1
2-4	93.3	Sr,Ca	3.3	CaAl ₁₂ O ₁₉	45	307	3.88	1	<5	1.3
2-5	96.7	Sr,Ca	3.3	없음	45	305	3.89	1	<5	1.3
*2-6	50.0	Sr,Ca	50.0	없음	100	230	3.85	71	20	6.5
2-7	90.0	Sr,Ca,Ba	10.0	없음	30	324	3.89	4	<5	1.3
2-8	93.3	Sr,Ca	6.7	없음	30	325	3.89	2	<5	1.3
2-9	96.7	Sr,Ca	3.3	없음	35	320	3.89	1	<5	1.3
2-10	96.7	Sr,Ca	0.0	MgAl ₂ O ₄	15	343	3.88	1	<5	1.3
*2-11	50.0	Sr,Ca	40.0	CaAl ₁₂ O ₁₉	30	324	3.85	20	6	6.0
2-12	96.7	Sr,Ca	0.0	MgAl ₂ O ₄	15	345	3.90	1	<5	1.0
2-13	96.7	Sr,Ca	0.0	MgAl ₂ O ₄	15	344	3.90	1	<5	0.8
*2-14	3.3	Ca	70.0	MgAl ₂ O ₄	10	350	3.89	45	8	1.6

* 표시는 본 발명의 범위 외의 시료를 나타낸다.

[0112]

[0113] 표 3, 4로부터, 본 발명의 시료에서는 유전정접이 8.5GHz에 있어서 2.2×10⁻⁴ 이하, 1MHz에 있어서 4×10⁻⁴ 이하 일 경우, 12MHz에 있어서도 5×10⁻⁴ 미만의 저손실인 것을 알 수 있다.

[0114] 이것에 대하여, SiO₂와 SrCO₃, CaCO₃의 분말을 열처리하고, Al₂O₃ 분말에 첨가해서 제작했지만, SiO₂ 양이 0.02질량%로 적은 시료 No. 2-1에서는 1MHz에 있어서 29×10⁻⁴, 8.5GHz에 있어서 6.2×10⁻⁴로 유전손실이 높았다.

[0115] 또한, 비교예인 시료 No. 2-14는 하기와 같이 해서 제작했다. 순도가 99.95질량%인 Al₂O₃ 분말에 SiO₂ 분말, CaCO₃ 분말, Mg(OH)₂ 분말을 별개로 각각 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 불밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후, 조립하고, 이 혼합 분말을 1t/cm²의 압력으로 금형 성형해서 성형체를 제작하고, 1670℃에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미늄나질 소결체를 얻었다.

- [0116] 얻어진 소결체의 높이방향 중앙부(두께 1mm)를 잘라내어 실시예와 동일한 방법에 의해 밀도, 유전 특성을 측정했다. 분석 결과, 알루미늄나 결정 입자 간에는 Si와 Ca, Al, O 원소로 이루어진 결정이 약간 생성되고 나머지는 $MgAl_2O_4$ 이며, 대부분이 Si, Al, Ca, O 원소를 함유하는 비정질상이었다. 유전정점의 값은 8.5GHz에서는 1.6×10^{-4} 이하로 저손실이었지만, 1MHz에 있어서 45×10^{-4} , 12MHz에 있어서 8×10^{-4} 로 높아서 MHz대에 있어서 유전손실이 높았다.
- [0117] (실시예 3)
- [0118] 우선, SiO_2 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$ 의 분말을 $MA_2Si_2O_8$ 형 결정을 생성하도록 칭량하고, 건식 혼합해서 원료 분말을 얻었다. 또한, M은 Sr 또는 Ca 또는 Sr과 Ca, 또는 Sr과 Ba이다.
- [0119] 순도가 99.95%인 Al_2O_3 분말에 상기 원료 분말과 $Mg(OH)_2$ 분말을 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 알루미늄나 볼밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후, 조립하고, 이것을 $1t/cm^2$ 의 압력으로 금형 성형해서 원주상 성형체를 제작하고, 대기 중에 있어서 1670°C의 온도에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미늄나질 소결체를 얻었다.
- [0120] 또한, 시료 No. 3-1은 순도가 99.95%인 Al_2O_3 분말에 SiO_2 분말, $SrCO_3$ 분말, $CaCO_3$ 분말, $Mg(OH)_2$ 분말을 각각 별개로 $SrAl_2Si_2O_8$ 형 결정상을 생성할 수 있도록 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 볼밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후, 조립하고, 이것을 $1t/cm^2$ 의 압력으로 금형 성형해서 성형체를 제작하고, 대기 중에서 1670°C의 온도에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미늄나질 소결체를 얻었다.
- [0121] 또한, 시료 No. 3-14는 순도가 99.95%인 Al_2O_3 분말에 SiO_2 분말, $CaCO_3$ 분말, $Mg(OH)_2$ 분말을 각각 별개로 $SrAl_2Si_2O_8$ 형 결정상을 생성할 수 있도록 첨가하고, 이것에 소정량의 물을 첨가하고 볼밀로 48시간 혼합해서 슬러리로 했다. 이 슬러리에 바인더를 첨가해서 건조한 후, 조립하고, 이 혼합 분말을 $1t/cm^2$ 의 압력으로 금형 성형해서 성형체를 제작하고, 대기 중에 있어서 1670°C의 온도에서 소성을 행하여 직경 50mm×높이 25mm의 알루미늄나질 소결체를 얻었다.
- [0122] 이 알루미늄나질 소결체의 원소의 정량 분석을 ICP 발광 분광분석으로 행하고, 표 5에 Al을 Al_2O_3 환산, Si를 SiO_2 환산으로, Sr을 SrO 환산, Mg를 MgO 환산으로, Ca를 CaO 환산으로, Ba를 BaO 환산으로 기재했다. 또한, Al, Si, Sr, Mg, Ca, Ba 이외의 원소를 잔부로 하고 그 양도 기재했다. 잔부는 주로 Na_2O 와 Fe_2O_3 이었다. 또한, X선 회절측정에 의해 전 시료는 알루미늄나 결정 입자를 주성분으로 하는 것을 확인했다. 또한, $MgAl_2O_4$, $CaAl_{12}O_{19}$ 로 표시되는 화합물로 이루어진 결정상의 유무에 대해서 X선 회절측정에 의해 확인하고 스피넬 등의 존재 유무로서 표 6에 기재했다.
- [0123] 얻어진 소결체의 높이방향 중앙부에서 두께 1mm의 시료를 잘라내어 밀도, 유전정점을 측정하고 표 6에 기재했다. 밀도는 아르키메데스법으로 측정했다.
- [0124] 또한, 유전정점 $\tan \delta$ 는 1MHz, 12MHz, 8.5GHz에서 행하고, 각각 커패시턴스 미터(HP-4278A), 임피던스 애널라이저(HP-4291A), 공동 공진기법(네트워크 애널라이저8722ES)을 사용해서 측정했다. 커패시턴스 미터의 측정 오차는 $\pm 2 \times 10^{-4}$ 이하이며, 공동 공진기법의 측정 오차는 $\pm 0.1 \times 10^{-4}$ 이하이지만, 임피던스 애널라이저의 측정 오차는 $\pm 30 \times 10^{-4}$ 이기 때문에 임피던스 애널라이저에 의한 12MHz의 유전정점이 5×10^{-4} 미만일 경우에는 <5로 표 6에 기재했다.
- [0125] 또한, 임피던스 애널라이저에 의해 1MHz~1GHz에 있어서의 유전정점의 주파수 의존성도 확인했다. 그 결과, 이번 시료에 있어서 장치의 정밀도상 1MHz~1GHz에 있어서의 유전정점은 1~10MHz와 100MHz~1GHz에 있어서의 유전정점이 높고, 그 사이의 주파수대에서 낮다고 하는 경향이 있고, 특히 10~100MHz에 있어서의 유전정점이 낮다고 하는 경향이 있었다. 또한, 10~100MHz의 주파수대에서 유전정점에 피크는 보여지지 않고 편평한 형상이었다.
- [0126] 우선, 애널라이저를 사용해서 직경 50mm×두께 1mm의 시료를 지그로 협지하여 8.5GHz에 있어서의 유전정점을 구하고, 그 다음에 임피던스 애널라이저를 사용해서 상기 직경 50mm×두께 1mm의 시료를 지그로 협지하여 12MHz에 있어서의 유전정점을 구하고, 그 후 JIS C2141에 의거하여 상기 직경 50mm×두께 1mm의 시료의 상하면에 전극을

형성하고, 커패시턴스 미터로 1MHz에서 있어서의 유전정점을 구했다.

[0127] 또한, 각 소결체 중의 결정상의 분석은 투과형 전자현미경(TEM)을 사용해서 에너지 분산형 X선 분광분석(EDS)과 제한시야 전자선 회절에 의해 행하고, Si, Al, M(M=Ca, Sr, Ba), O 원소를 포함하는 결정상인 $MA_2Si_2O_8$ 의 유무에 대해서 입계 3중점을 1 시료에 대해서 30개소 확인하고, $MA_2Si_2O_8$ 형 결정상의 존재 비율과 비정질상의 존재 비율을 표 6에 기재했다. 또한, $SrAl_2Si_2O_8$ 형 결정상의 유무를 표 5에 기재했다. 또한, 제한시야 전자선 회절에 의해 비정질상인지 아닌지를 확인했다. 도 4에 No. 3-12의 SEM 사진을, 도 5에 시료 No. 3-12의 TEM 사진 및 전자회절상을 나타냈다.

[0128] 또한, 알루미나 결정 입자의 평균 입경 D_{50} 은 상기 시료의 주사형 전자현미경사진(500배)에 대해서 $0.0432\mu m^2$ 의 범위에서 화상 해석장치로 각 결정 입자의 직경을 구하여 평균 입경 D_{50} 을 산출하고 표 6에 기재했다.

[0129] 또한, 알루미나질 소결체의 굽힘강도를 JIS R1601에 의거해서 측정하여 표 6에 기재했다.

표 5

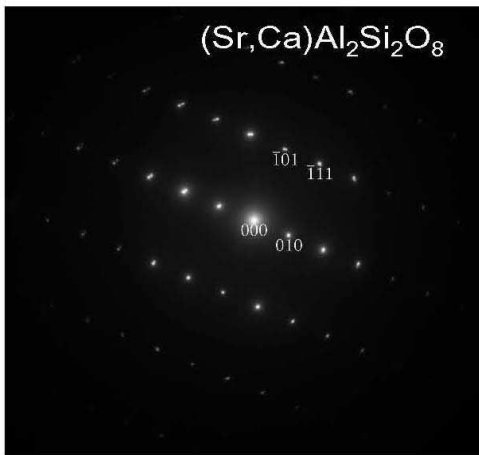
시료 No.	소결체 조성(질량%)							결정상의 유무 ¹⁾
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SrO	MgO	CaO	BaO	잔부	
*3-1	99.65	0.02	0.08	0.10	0.11	-	0.04	유
3-2	99.65	0.05	0.08	0.05	0.13	-	0.04	유
3-3	99.55	0.20	0.08	0.02	0.11	-	0.04	유
3-4	99.5	0.25	0.08	0.03	0.10	-	0.04	유
3-5	99.45	0.3	0.08	0.03	0.10	-	0.04	유
*3-6	99.25	0.5	0.04	-	0.17	-	0.04	유
3-7	99.65	0.20	0.01	0.05	0.01	0.04	0.04	유
3-8	99.55	0.25	0.06	0.05	0.05	-	0.04	유
3-9	99.65	0.14	0.10	0.06	0.01	-	0.04	유
3-10	99.55	0.14	0.16	0.10	0.01	-	0.04	유
*3-11	99.25	0.14	0.50	0.03	0.04	-	0.04	유
3-12	99.30	0.30	0.15	0.10	0.11	-	0.04	유
3-13	99.45	0.20	0.10	0.10	0.11	-	0.04	유
*3-14	99.65	0.17	-	0.09	0.05	-	0.04	무

* 표시는 본 발명의 범위 외의 시료를 나타낸다.

1) : $SrAl_2Si_2O_8$ 형 결정상의 유무

[0130]

도면2



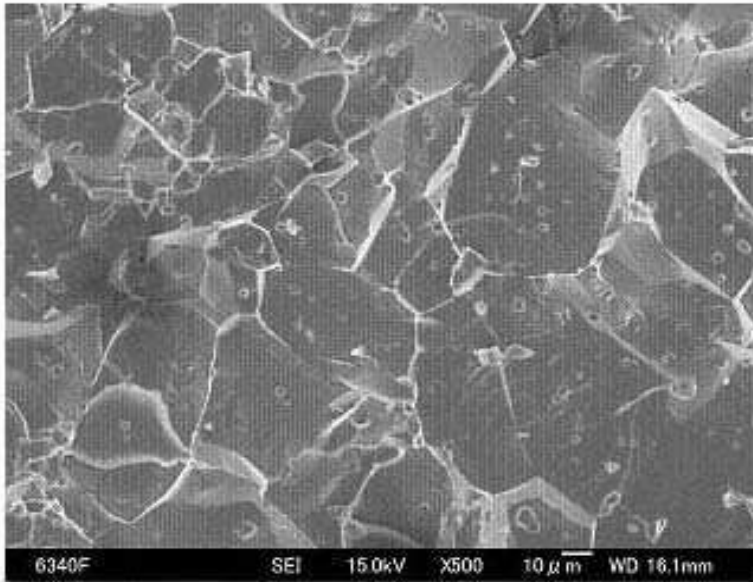
[시료 No. 1-10의 전자선 회절 사진]

도면3



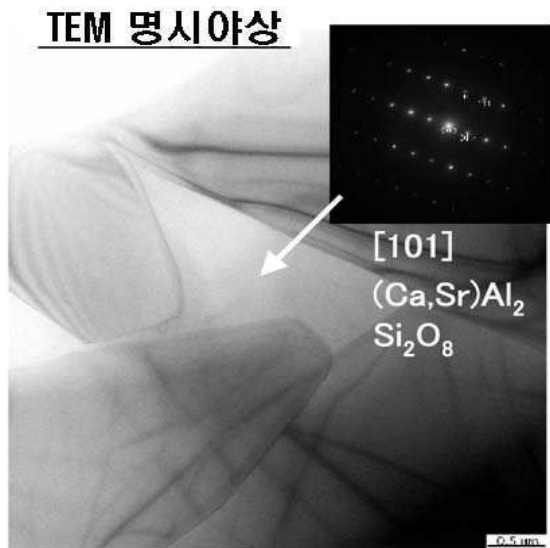
[시료 No. 2-9의 전자선 회절 사진]

도면4



도면5

(a)



(b)

