

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5371373号
(P5371373)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl. F I
CO4B 35/111 (2006.01) CO4B 35/10 D
HO1B 3/12 (2006.01) HO1B 3/12 337

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-278134 (P2008-278134)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成20年10月29日 (2008.10.29)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2010-105839 (P2010-105839A)		京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成22年5月13日 (2010.5.13)	(72) 発明者	古瀬 辰治
審査請求日	平成23年6月15日 (2011.6.15)		鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	横峯 慎也
			鹿児島県霧島市国分山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
		審査官	押見 幸雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ質焼結体ならびに半導体製造装置用部材、液晶パネル製造装置用部材および誘電体共振器用部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A1を Al_2O_3 換算で99.3質量%以上含有するとともに、元素としてSi、Al、およびM(Mはアルカリ土類金属であって、少なくともSrまたはBaを含む。)を含有し、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とするアルミナ質焼結体であって、該アルミナ質焼結体の任意断面における前記アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相、または元素としてSi、Al、MおよびOを含有する非晶質相が存在するとともに、前記アルミナ結晶粒子で構成される3重点のうち10%以上の3重点に、前記元素としてSi、Al、MおよびOを含有する前記結晶相が存在することを特徴とするアルミナ質焼結体。

【請求項2】

前記元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相が、 $MA_1_2Si_2O_8$ 型結晶相からなることを特徴とする請求項1に記載のアルミナ質焼結体。

【請求項3】

さらに $MgAl_2O_4$ および $CaAl_{12}O_{19}$ で表される化合物からなる結晶相のうち少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のアルミナ質焼結体。

【請求項4】

前記アルミナ結晶粒子の平均粒径が $25\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載のアルミナ質焼結体。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のうちいずれかに記載のアルミナ質焼結体からなることを特徴とする半導体製造装置用部材。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のうちいずれかに記載のアルミナ質焼結体からなることを特徴とする液晶パネル製造装置用部材。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のうちいずれかに記載のアルミナ質焼結体からなることを特徴とする誘電体共振器用部材。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミナ質焼結体ならびに半導体製造装置用部材、液晶パネル製造装置用部材および誘電体共振器用部材に関するもので、特に、半導体製造装置の内壁材（チャンパー）やマイクロ波導入窓、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリングをはじめとする部材や、液晶パネル製造装置のステージ、ミラー、マスクホルダー、マスクステージ、チャック、レチクル等に用いる部材、およびマイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材料や M I C 用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料等に好適に用いることができる。

【背景技術】

20

【0002】

従来から、アルミナ質焼結体は耐熱性、耐薬品性、耐プラズマ性に優れ、さらに高周波領域での誘電正接（ $\tan \delta$ ）が小さいことから、半導体、液晶用高周波プラズマ装置用部材、マイクロ波共振器などに用いられている。

【0003】

半導体または液晶パネルの製造装置用部材はエッチング、クリーニング用として使用される反応性の高いハロゲン系腐食ガスやそれらのプラズマと接触するため、高い耐腐食性が要求され、一般的に 99.0 質量%以上の高純度のアルミナ質焼結体が求められている。一方、高純度のアルミナ質焼結体となるにつれて焼結性の観点から誘電正接が大きくなり、これにより MHz 帯での高周波の透過率が低下し、エネルギーロスの増加、発熱による部材の破損といった問題が発生することが知られている。

30

【0004】

アルミナ質焼結体の低損失化について、焼結助剤として SiO_2 、 CaO 、 MgO を含有させ、その含有量をコントロールし、ある範囲内とすることで、低温で焼成しつつ、高周波誘電特性を向上させたアルミナ質焼結体が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0005】

この特許文献 1 には、アルミナ 99.8 ~ 99.9 質量%と、残部が所定比率の SiO_2 、 CaO 、 MgO からなる粒界相成分とから構成し、測定周波数 8 GHz における Q 値が 10000 以上（誘電正接が 0.0001 以下）のマイクロ波共振器用等のアルミナ質焼結体が得られたことが記載されている。

40

【0006】

また、少なくとも La 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sm 、 Nd および Ti のうち一種を含み Al との複合酸化物からなる異方性形状の第 2 相結晶粒子を含有させることで、アルミナ質焼結体の耐酸化性向上と機械的特性を向上させたアルミナ質焼結体が知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

【0007】

この特許文献 2 には、アルミナ母相の平均結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ長径方向の長さが $20 \mu\text{m}$ 以上の第 2 相結晶粒子が、焼結体全量中 1 ~ 20 体積%存在することで、破壊靱性値 $4.7 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と室温強度 580MPa 以上が得られたことが記

50

載されている。

【特許文献1】特開平6-16469号公報

【特許文献2】特開平8-208317号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1のようにSiO₂、CaO、MgOを含有したアルミナ質焼結体では、測定周波数8GHzにおける誘電正接が0.0001以下のものが得られている。しかしながら、半導体製造装置用部材および液晶パネル製造装置用部材のような大型品にアルミナ質焼結体を用いた場合、アルミナ質焼結体中央部の密度が低く、このため、アルミナ質焼結体全体としてのMHz帯での誘電正接が大きく、例えば、MHz帯の高周波が使用される半導体用高周波プラズマ装置用部材等に用いた場合には、MHz帯の高周波の透過率が低下し、エネルギーロスの増加や、部材の破損といった問題が生じている。さらに近年ではMHz~GHz帯での広い周波数範囲での用途があり、そこでの低誘電正接化が求められていた。

10

【0009】

また、特許文献2では、第2相結晶粒子が焼結体全量中1~20体積%存在しており、破壊靱性や室温強度は高いものの、誘電正接が低く、MHz帯の高周波が使用される半導体用高周波プラズマ装置用部材等に用いた場合には、MHz帯の高周波の透過率が低下するという問題があった。

20

【0010】

本発明は、MHz~GHz帯における誘電正接を小さくできるアルミナ質焼結体ならびに半導体製造装置用部材、液晶パネル製造装置用部材および誘電体共振器用部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、アルミナ質焼結体のMHz~GHz帯における誘電正接の低減を図るべく鋭意検討した結果、AlをAl₂O₃換算で99.3質量%以上含有するとともに、アルミナ結晶粒子の3重点にSi、Al、M(Mはアルカリ土類金属であって、少なくともSrまたはBaを含む。)およびOを含む結晶相または非晶質相を存在せしめ、Si、Al、MおよびOを含む結晶相を3重点のうちの10%以上の3重点に存在せしめることにより、MHz~GHz帯の広い周波数範囲で低誘電正接のアルミナ質焼結体を得ることができることを見出し、本発明に至った。

30

【0012】

すなわち、本発明のアルミナ質焼結体は、AlをAl₂O₃換算で99.3質量%以上含有するとともに、元素としてSi、AlおよびM(Mはアルカリ土類金属であって、少なくともSrまたはBaを含む。)を含有し、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とするアルミナ質焼結体であって、該アルミナ質焼結体の任意断面における前記アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相、または元素としてSi、Al、MおよびOを含有する非晶質相が存在するとともに、前記アルミナ結晶粒子で構成される3重点のうち10%以上の3重点に、前記元素としてSi、Al、MおよびOを含有する前記結晶相が存在することを特徴とする。

40

【0013】

このようなアルミナ質焼結体では、AlをAl₂O₃換算で99.3質量%以上含有し、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とするため、アルミナ本来の優れた耐腐食性と機械的特性、電気特性を維持することができるとともに、アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相または非晶質相が存在するため、3重点に元素としてSi、Al、MおよびOを含有する、例えばSrAl₂Si₂O₈等の結晶相が存在する場合には低誘電正接化を促進でき、また、3重点に非晶質相が存在する場合には、焼結体が緻密化されているため、焼結体中の欠陥やポイドを低減し、これに

50

より、低誘電正接化を達成できる。

【0014】

そして、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する低誘電正接の結晶相が、アルミナ結晶粒子で構成される3重点のうち10%以上の3重点に存在するため、アルミナ質焼結体の低誘電正接化をさらに図ることができ、測定周波数1MHz~8.5GHzにおける誘電正接を小さくすることができる。

【0015】

また、本発明のアルミナ質焼結体は、前記元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相が、 $MA l_2 S i_2 O_8$ 型結晶相からなることを特徴とする。 $MA l_2 S i_2 O_8$ 型結晶相は、1MHz~8.5GHzの領域において低誘電正接であるためアルミナ質焼結体の誘電正接を低下させるのに効果が高い。特に高周波領域の誘電正接低減に効果を発揮する。さらにアルカリ土類金属酸化物は焼結助剤として機能し、焼結性を向上することができ、大型の焼結体の中央部であってもポイドや欠陥を減らすことができるため特にMHz帯でより低損失のアルミナ質焼結体を得ることができる。さらに、焼結性が向上するため、例えば、肉厚の厚い大型の焼結体の厚さ方向中央部が十分に焼結し、肉厚の厚い大型の焼結体全体の機械的強度等の特性を向上できる。

【0016】

また、本発明のアルミナ質焼結体は、さらに $MgAl_2O_4$ および $CaAl_12O_19$ で表される化合物からなる結晶相のうち少なくとも一種を含有することを特徴とする。これらの結晶相を存在させることで、GHz帯で誘電正接を高くする非晶質相を減少させることができ、1MHz~8.5GHzの領域において誘電正接を低下させることができる。特に $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_12O_19$ は、この結晶自体が低誘電正接であるため、GHz帯の誘電正接低下に有効である。

【0017】

さらに、本発明のアルミナ質焼結体は、前記アルミナ結晶粒子の平均粒径が25μm以上であることを特徴とする。このようなアルミナ質焼結体では、アルミナ結晶粒子の平均粒径を25μm以上と大きくすることで粒界を減らすことができ、測定周波数1MHz~8.5GHzにおける誘電正接をさらに小さくすることができる。

【0018】

本発明の半導体製造装置用部材、液晶パネル製造装置用部材および誘電体共振器用部材は、上記のアルミナ質焼結体からなることを特徴とする。アルミナ質焼結体が測定周波数1MHz~8.5GHzの間の周波数領域において誘電正接が 5×10^{-4} 以下であるため、MHz~GHz帯での高周波の透過率を向上でき、エネルギーロスを低減し、発熱による部材の破損を抑制することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明のアルミナ質焼結体では、Alを Al_2O_3 換算で99.3質量%以上含有し、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とするため、アルミナ本来の優れた耐腐食性と機械的特性、電気特性を維持することができるとともに、アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相または非晶質相が存在するため、例えば $SrAl_2Si_2O_8$ 等の結晶相が存在する場合には低誘電正接化を促進でき、また、3重点に非晶質相が存在する場合には、焼結体が緻密化されているため、焼結体中の欠陥やポイドを低減し、これにより、低誘電正接化を達成でき、さらには、低誘電正接の結晶相が3重点のうち10%以上の3重点に存在するため、アルミナ質焼結体の低誘電正接化をさらに図ることができ、測定周波数1MHz~8.5GHzにおける誘電正接をさらに小さくすることができ、測定周波数1MHzにおける誘電正接が 5×10^{-4} 以下、かつ測定周波数8.5GHzにおける誘電正接が 5×10^{-4} 以下を達成できる。

【0020】

従って、半導体製造装置用部材、液晶パネル製造装置用部材および誘電体共振器用部材として用いられる部材に、本発明のアルミナ質焼結体を用いることにより、反応性の高い

10

20

30

40

50

ハロゲン系腐食ガスやそれらのプラズマに対して、高い耐腐食性を有するとともに、アルミナ質焼結体がMHz～GHz帯で低損失であるため、MHz～GHz帯での高周波の透過率を向上でき、エネルギーロスを低減し、装置全体の低誘電正接化を促すことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明のアルミナ質焼結体は、AlをAl₂O₃換算で99.3質量%以上、その他の副成分を0.7質量%以下含有する。アルミナを99.3質量%以上含有し、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とすることにより、焼結性の改善と同時にアルミナの優れた耐腐食性と機械的特性、電気特性を維持することが可能となる。副成分の量が0.7質量%以上となると、機械的・電気的特性の低下、耐食性の低下へと繋がる。よってAlをAl₂O₃換算で99.3質量%以上、副成分は0.7質量%以下とするのが好ましい。

10

【0022】

さらに半導体や液晶パネルの製造装置用部材として応用するためには、ハロゲン系ガス下でのプラズマに対する耐食性に優れる必要があるため、AlをAl₂O₃換算で99.5質量%以上、副成分は0.5質量%以下とするのが好ましい。なお、ハロゲン系ガスとしては、例えばSF₆、CF₄、CHF₃、ClF₃、NF₃、C₄F₈、HF等のフッ素系ガス、Cl₂、HCl、BCl₃、CCl₄等の塩素系ガス、或いはBr₂、HBr、BBr₃等の臭素系ガスなどがある。また、半導体、液晶パネルなどのエッチング効果を高めるために上記ハロゲン系ガスとともにAr等の不活性ガスを導入してプラズマを発生させることもある。

20

【0023】

アルミナは、焼結性という観点から、99.9質量%以下であることが望ましい。さらにアルミナ結晶粒子で構成される3重点に、元素としてSi、Al、M(Mはアルカリ土類金属)およびOを含有する化合物からなる結晶相、または元素としてSi、Al、MおよびOを含有する非晶質相が存在する。図1に、アルミナ質焼結体の概略断面図を示す。符号1はアルミナ結晶粒子であり、符号2は、3重点(粒界)である。

【0024】

本出願において、アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2とは、3個以上のアルミナ結晶粒子1で形成される粒界で、2つのアルミナ結晶粒子1で構成される2面間粒界5とは異なる。3重点2は焼結体の任意断面において多数見られるが、多数の3重点2には、元素としてSi、AlおよびM(Mはアルカリ土類金属)を含有する化合物からなる結晶相、または非晶質相が存在している。また、3重点2には、これらの結晶相または非晶質相が存在しておらず、他の結晶相が存在する場合がある。

30

【0025】

アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する化合物からなる結晶相、例えばSrAl₂Si₂O₈等の低誘電正接の結晶相が存在する場合には、結晶相の存在により直接的にMHz～GHzでの低誘電正接化を促進でき、また、3重点に非晶質相が存在する場合には、焼結体が緻密化されているため、焼結体中の欠陥やポイドを低減し、これにより、MHzでの低誘電正接化を達成できる。

40

【0026】

そして、本発明では、焼結体の任意断面において、アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2のうち10%以上の3重点2に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する化合物からなる結晶相が存在していることが特徴である。アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2のうち10%以上の3重点2に結晶相が存在するとは、任意断面の所定面積において、アルミナ結晶粒子1で構成される多数の3重点2のうちの少なくとも10%に、Si、Al、MおよびOを含有する化合物からなる結晶相が存在していることを意味する。

【0027】

本発明では、多数の3重点2のうちの少なくとも10%に、Si、Al、MおよびOを含有する化合物からなる結晶相を存在せしめるために、後述するように、結晶相を構成す

50

る原料粉末を混合粉碎し、この混合粉末をアルミナ粉末に添加している。従来のように、アルミナ粉末に、Si、AlおよびMの原料粉末をそれぞれ個別に添加したものでは、アルミナ結晶粒子1の3重点2に、Si、AlおよびMが偏って存在し、非晶質相、あるいは誘電正接の高い結晶相として存在し、Si、Al、MおよびOを含有する化合物からなる結晶相を少しは生成できる可能性はあるものの、本発明のように、多数の3重点2のうちの少なくとも10%に、Si、Al、MおよびOを含有する結晶相を存在させることができず、アルミナ質焼結体全体の誘電正接を増大させる傾向があった。

【0028】

このように、低誘電正接の結晶相が3重点2のうち10%以上の3重点2に存在するため、アルミナ質焼結体の低誘電正接化を図ることができる。1MHz~8.5GHzの間の周波数領域において誘電正接を低下させるためには、低誘電正接のSi、Al、MおよびOを含有する結晶相が存在する粒界3重点2の比率は20%以上が好ましい。また、低誘電正接の結晶相が存在する粒界3重点2の比率は60%未満とされている。

10

【0029】

また、本発明では、アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2で、上記結晶相が存在していない3重点2には、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する非晶質相が存在している場合がある。この非晶質相が存在する3重点2は、任意断面の所定面積において90%以下、特に80%以下であることが望ましい。上記したように、非晶質相の存在により焼結体の緻密性を向上できるが、非晶質相自体は誘電正接を高くするため、少ない方が望ましい。

20

【0030】

Si、Al、M(Mはアルカリ土類金属)およびO元素を含有する化合物からなる低損失の結晶相は、電気的特性の観点より、 $MA_2Si_2O_8$ 型結晶(Mはアルカリ土類金属)であることが好ましく、この結晶の生成により誘電正接を低減できる。Si、Al、M(Mはアルカリ土類金属)およびO元素を含有する化合物からなる低損失の結晶相としては、他に、 $MA_2Si_2O_8$ の定比組成ではなく、化学量論組成から少しずれたものであっても良い。

【0031】

アルカリ土類金属としては、Mg、Ca、Sr、Baなどがあるが、誘電特性、焼結性の観点からMg、Ca、Srが好ましい。中でも、とりわけ低誘電正接の観点から、Srが好ましい。

30

【0032】

従来、Mg、Ca等のアルカリ土類金属が焼結助剤として知られていたが、アルカリ土類金属のうち、Sr、Baについてはイオン半径が大きいため、焼結助剤として用いられず、特に、Srについては、積極的に使用した例は存在しない。本発明では、特にSrについては、焼結助剤として用いるのではなく、低誘電正接の結晶相である $SrAl_2Si_2O_8$ の結晶相を析出させるために用い、その低誘電正接の結晶相の存在により直接的にアルミナ質焼結体の誘電正接を低くできる。

【0033】

尚、本発明において、 $MA_2Si_2O_8$ 型結晶で表される化合物とは、Mの構成元素の一部が他の元素で置換されたものであっても良い。

40

【0034】

本発明のアルミナ質焼結体では、測定周波数1MHzの誘電正接を 5×10^{-4} 以下で、測定周波数8.5GHzの誘電正接を 5×10^{-4} 以下とすることにより、測定周波数1MHz~8.5GHzの間の周波数領域においても誘電正接が 5×10^{-4} 以下を見込むことができる。上記周波数範囲において、より低誘電正接の 2×10^{-4} 以下を見込むという観点から、測定周波数1MHzの誘電正接を 2×10^{-4} 以下で、8.5GHzの誘電正接を 2×10^{-4} 以下とすることが好ましい。

【0035】

すなわち、アルミナ質焼結体の誘電正接を1MHzの周波数で測定し、 5×10^{-4} 以

50

下を確認することにより空間電荷分極、界面分極、双極子分極による誘電正接の増大が殆ど無いことを確認できる。しかもこれらの要因による誘電正接の増大によるピークは1 MHzより低い周波数帯か、または近傍の数MHzの周波数にあるため、1 MHzで 5×10^{-4} 以下を確認することにより1 GHz付近まではこれらの要因による誘電正接の増大は殆ど無いことを見込める。

【0036】

また、8.5 GHzで誘電正接が 5×10^{-4} 以下を確認することによりイオン分極による誘電正接の増大が無いことを確認できる。しかも、イオン分極による誘電正接の増大によるピークは8.5 GHzより高い周波数帯または、近傍の数GHzの周波数で起こっており、8.5 GHzで 5×10^{-4} 以下を確認することにより1 GHz付近まではイオン分極の要因による誘電正接の増大は無いことを見込める。

10

【0037】

よって、1 MHzで 5×10^{-4} 以下、8.5 GHzで 5×10^{-4} 以下を確認することによって、1 MHz~8.5 GHzの間、特に、10 MHz~1 GHzの間の周波数領域においても誘電正接が 5×10^{-4} 以下を見込むことができる。

【0038】

また、本発明のアルミナ質焼結体は、さらに $MgAl_2O_4$ および $CaAl_{12}O_{19}$ で表される化合物からなる結晶相のうち少なくとも一種を含有することが望ましい。これら結晶相を生成させることで、誘電正接を高くする非晶質相を減少させることができ、1 MHz~8.5 GHzの領域において誘電正接を低下させることができる。特に $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_{12}O_{19}$ は、GHz帯での誘電正接が低いため、アルミナ質焼結体のGHz帯の誘電正接低下に有効である。

20

【0039】

さらに本発明のアルミナ質焼結体はアルミナ結晶粒子の平均粒径 D_{50} が $25 \mu m$ 以上であることが望ましい。これにより、誘電正接を安定して低減できる。低誘電正接をより安定させるという観点から、アルミナ結晶粒子の平均粒径 D_{50} は $40 \mu m$ 以上が好ましい。アルミナ結晶粒子の平均粒径 D_{50} は、機械的特性という観点から、 $70 \mu m$ 以下であることが望ましい。尚、平均粒径 D_{50} とは、累積粒度分布の微粒側から累積50%の粒径をいう。

【0040】

本発明のアルミナ質焼結体は、産業機械用部品として用いられ、とりわけ半導体製造装置や液晶製造装置に用いられる大型で、厚みのある部材として好適に用いることができる。本発明における半導体製造装置用部材とは、半導体製造装置の内壁材(チャンバー)やマイクロ波導入窓、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をいう。液晶パネル製造装置用部材とは、ステージ、ミラー、マスクホルダー、マスクステージ、チャック、レチクル等をいう。

30

【0041】

さらに本発明のアルミナ質焼結体は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、MIC用誘電体基板や導波路等としても用いられる。特に種々の誘電体共振器の支持体として好適に使用できる。

40

【0042】

本発明のアルミナ質焼結体の製法は、例えば、Si源とアルカリ土類金属源とをあらかじめ $MAI_2Si_2O_8$ 型結晶を生成する組成比で秤量し混合した原料粉末を作製し、この原料粉末をアルミナ粉末に添加し、成形したのち、 $1500 \sim 1800$ で焼成する。

【0043】

アルカリ土類金属源とSi源とを混合した原料粉末とは、Si源とアルカリ土類金属源を $MAI_2Si_2O_8$ 型結晶を生成する所定の比率で秤量し、例えば専用の容器で乾式混合して得られる粉末である。ここでいうSi源、アルカリ土類金属源としては、金属、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の塩類のいずれであっても良い。Siとアルカリ土類金属の混合した混合粉末を用いることで、アルミナ質焼結体中でのSiとアルカリ土類金

50

属の分布を均一なものとし、 $MA l_2 S i_2 O_8$ 型結晶の生成を促進し、不均一な焼結組織を抑制することが可能となる。

【0044】

$MA l_2 S i_2 O_8$ 型結晶を生成する組成比で混合したSi源とアルカリ土類金属源との混合粉末を用いることにより、Siとアルカリ土類金属との反応を優先的に起こし、アルミナ結晶粒子間にSiとアルカリ土類金属、Al、O元素からなる誘電正接の低い結晶、例えば $MA l_2 S i_2 O_8$ 型結晶を、アルミナ結晶粒子で構成される3重点のうち10%以上の3重点に存在させることが可能となる。Siとアルカリ土類金属の分布が不均一であると、非晶質相が多く生成したり、あるいは高誘電正接の結晶相が生成し、アルミナ質焼結体全体の誘電正接が増大する原因となる。また、 $MA l_2 S i_2 O_8$ 型結晶を生成する組成比で混合したSi源とアルカリ土類金属源との混合粉末を仮焼する場合よりも、工程数を削減でき、低コスト化を図ることができる。

10

【0045】

アルミナ粉末に、上記アルカリ土類金属源とSi源とを混合した混合粉末と、Mg源を含む原料粉末とを混合し、焼成する場合もある。Mg源としては、金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩などの塩類等を粉末あるいは水溶液等として使用することが可能である。さらに、アルカリ土類金属源とSi源とMg源とを含む混合粉末を作製し、この混合粉末をアルミナ粉末に添加し、成形し、焼成しても良い。

【0046】

成形には、プレス成形、鑄込み、冷間静水圧成形、或いは冷間静水圧処理などの成形法が使用可能である。次に、得られた成形体を1500~1800の温度範囲で焼成する。これにより高密度で、アルミナ結晶粒子の粒界にSiとアルカリ土類金属、Al、O元素を含有する化合物からなる結晶相が生成した焼結体を作製する。

20

【0047】

次に、焼結体を測定周波数1MHzと8.5GHzで誘電正接を測定し、1MHzで 5×10^{-4} 以下、8.5GHzで 5×10^{-4} 以下とするものを良品として使うことにより、測定周波数1MHz~8.5GHzの間の周波数領域においても誘電正接が 5×10^{-4} 以下を見込むことができる。これにより、誘電正接に関して高精度なキャパシタンスメータ(ヒューレットパッカード社製:HP-4278A)とネットワークアナライザ(アジレント・テクノロジー社製:8722ES)を使用することができ、従来のインピーダンスアナライザでは保障できない1MHz~8.5GHz帯における低誘電正接材料の設計が可能となる。ネットワークアナライザによる測定周波数は8.5GHzから多少ずれることがある。

30

【0048】

すなわち、従来、測定周波数1MHzにおける誘電正接は、キャパシタンス・メータ(HP-4278A)、測定周波数8.5GHzにおける誘電正接は、空洞共振器法(ネットワーク・アナライザ 8722ES)を用いて測定を行ない、測定誤差がそれぞれ $\pm 2 \times 10^{-4}$ 以下、 $\pm 0.1 \times 10^{-4}$ 以下の精度の良い誘電正接が得られることが知られているが、半導体、液晶パネル製造装置用部材に要求される1MHz~8.5GHz、特に10MHz~1GHzにおける周波数領域では、インピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード社製:HP-4291A)による測定しかなく、その測定誤差は小さくても $\pm 30 \times 10^{-4}$ 程度であり、 5×10^{-4} 以下の誘電正接については測定精度が極めて低い。

40

【0049】

そこで、1MHz~8.5GHzにおける周波数領域の誘電損失を、測定精度の低いインピーダンスアナライザで直接測定することなく、測定周波数1MHzと8.5GHzにおける誘電正接を間接的に測定し、測定周波数1MHzと8.5GHzにおける誘電正接が 5×10^{-4} 以下の範囲にある場合には、測定周波数1MHz~8.5GHz、特に10~100MHzの間の周波数領域においても誘電正接を 5×10^{-4} 以下と推定でき、測定周波数1MHz~8.5GHzにおける誘電正接を容易にかつ正確に推定できる。

50

【実施例】

【0050】

まず、 SiO_2 と SrCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 との粉末を、 $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 型結晶を生成するように秤量し、乾式混合して原料粉末を得た。

【0051】

純度が99.95%の Al_2O_3 粉末に、前記原料粉末と、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末とを添加し、これに所定量の水を加えアルミナボールミルにて48時間混合してスラリーとした。このスラリーにバインダーを加えて乾燥したのち、造粒し、これを $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で金型成形して円柱状成形体(直径60mm×高さ30mm)を作製し、大気中において1670の温度で焼成を行ない、直径50mm×高さ25mmのアルミナ質焼結体を得た。

10

【0052】

尚、試料No.1は、純度が99.95%の Al_2O_3 粉末に、 SiO_2 粉末、 SrCO_3 粉末、 CaCO_3 粉末、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末をそれぞれ別個に添加し、これに所定量の水を加えボールミルにて48時間混合してスラリーとした。このスラリーにバインダーを加えて乾燥したのち、造粒し、これを $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で金型成形して成形体(直径60mm×高さ30mm)を作製し、大気中にて1670の温度で焼成を行なった。

【0053】

また、試料No.14は、純度が99.95%の Al_2O_3 粉末に、 SiO_2 粉末、 CaCO_3 粉末、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末をそれぞれ別個に添加し、これに所定量の水を加えボールミルにて48時間混合してスラリーとした。このスラリーにバインダーを加えて乾燥したのち、造粒し、この混合粉末を $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で金型成形して成形体(直径60mm×高さ30mm)を作製し、大気中において1670の温度で焼成を行なった。

20

【0054】

このアルミナ質焼結体の元素の定量分析を、ICP発光分光分析にて行い、表1に、Alを Al_2O_3 換算、Siを SiO_2 換算で、Srを SrO 換算、Mgを MgO 換算で、Caを CaO 換算で、Baを BaO 換算で記載した。尚、Al、Si、Sr、Mg、Ca、Ba以外の元素を残部とし、その量も記載した。残部は、主に Na_2O と、 Fe_2O_3 であった。また、X線回折測定により全試料はアルミナ結晶粒子を主成分とすることを確認した。さらに、 MgAl_2O_4 、 CaAl_2O_7 で表される化合物からなる結晶相の有無について、X線回折測定により確認し、表1に記載した。

30

【0055】

得られた焼結体の高さ方向中央部から厚み1mmの試料を切り出して、密度、誘電正接を測定し、表2に記載した。密度はアルキメデス法にて測定した。

【0056】

また、誘電正接 $\tan \delta$ は、1MHz、12MHz、8.5GHzにて行ない、それぞれキャパシタンス・メータ(HP-4278A)、インピーダンスアナライザ(HP-4291A)、空洞共振器法(ネットワークアナライザ 8722ES)を用いて測定を行なった。キャパシタンス・メータの測定誤差は $\pm 2 \times 10^{-4}$ 以下であり、空洞共振器法の測定誤差は $\pm 0.1 \times 10^{-4}$ 以下であるものの、インピーダンスアナライザの測定誤差は $\pm 30 \times 10^{-4}$ であるため、インピーダンスアナライザによる12MHzの誘電正接が 5×10^{-4} 未満の場合には、 < 5 と表1に記載した。

40

【0057】

尚、インピーダンスアナライザにより、1MHz~1GHzにおける誘電正接の周波数依存性も確認した。その結果、今回のサンプルにおいて装置の精度上1MHz~1GHzにおける誘電正接は、1~10MHzと100MHz~1GHzにおける誘電正接が高く、その間の周波数帯で低いという傾向があり、特に10~100MHzにおける誘電正接が低いという傾向があった。また、10~100MHzの周波数帯で誘電正接にピークはみられず、フラットな形状であった。

【0058】

50

まず、ネットワークアナライザを用い、直径50mm×厚み1mmの試料を治具にて挟持し、8.5GHzにおける誘電正接を求め、次に、インピーダンスアナライザを用い、上記直径50mm×厚み1mmの試料を治具にて挟持し、12MHzにおける誘電正接を求め、この後、JIS C 2141に基づき、上記直径50mm×厚み1mmの試料の上下面に電極を形成し、キャパシタンス・メータにて1MHzにおける誘電正接を求めた。

【0059】

また、各焼結体中の結晶相の分析は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、エネルギー分散型X線分光分析(EDS)と制限視野電子線回折により行ない、Si、Al、M(M=Ca、Sr、Ba)、O元素を含む化合物からなる低損失の結晶相である、 $MAI_2Si_2O_8$ の有無について粒界3重点を1試料について30箇所確認し、 $MAI_2Si_2O_8$ 型結晶相の発生割合と、非晶質相の発生割合を表2に記載した。尚、制限視野電子線回折により非晶質相か否かを確認した。図2に、試料No.12の電子回折像を示した。

【0060】

さらに、アルミナ結晶粒子の平均粒径 D_{50} は、上記試料の走査型電子顕微鏡写真(500倍)について、 $0.0432\mu m^2$ の範囲で、画像解析装置にて各結晶粒子の直径を求め、平均粒径 D_{50} を算出し、表2に記載した。

【0061】

【表1】

試料 No.	焼結体組成(質量%)							3重点中の存在割合(%)		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SrO	MgO	CaO	BaO	残部 ¹⁾	MAI ₂ Si ₂ O ₈	M	非晶質相
*1	99.65	0.02	0.08	0.10	0.11	-	0.04	3	Sr,Ca	93
2	99.65	0.05	0.08	0.05	0.13	-	0.04	10	Sr,Ca	80
3	99.55	0.20	0.08	0.02	0.11	-	0.04	13	Sr,Ca	83
4	99.5	0.25	0.08	0.03	0.10	-	0.04	17	Sr,Ca	77
5	99.45	0.3	0.08	0.03	0.10	-	0.04	17	Sr,Ca	83
*6	99.25	0.5	0.04	-	0.17	-	0.04	5	Sr,Ca	95
7	99.65	0.20	0.01	0.05	0.01	0.04	0.04	10	Ba	90
8	99.55	0.25	0.06	0.05	0.05	-	0.04	13	Sr,Ca	87
9	99.65	0.14	0.10	0.06	0.01	-	0.04	20	Sr	80
10	99.55	0.14	0.16	0.10	0.01	-	0.04	20	Sr	70
*11	99.25	0.14	0.50	0.03	0.04	-	0.04	6	Sr,Ca	70
12	99.30	0.30	0.15	0.10	0.11	-	0.04	23	Sr,Ca	67
13	99.45	0.20	0.10	0.10	0.11	-	0.04	20	Sr,Ca	70
*14	99.65	0.17	-	0.09	0.05	-	0.04	3	Ca	70

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

1):残部は主にNa₂OとFe₂O₃

【0062】

【表 2】

試料 No.	スピネル等の存 在有無 ²⁾	アルミナの平均粒径 D ₅₀ 粒径(μm)	密度 (g/cm ³)	誘電正接tanδ(×10 ⁻⁴)		
				1MHz	12MHz	8.5GHz
*1	MgAl ₂ O ₄	15	3.88	25	<5	6.5
2	CaAl ₁₂ O ₁₉	40	3.90	1	<5	2.3
3	CaAl ₁₂ O ₁₉	50	3.90	1	<5	2.2
4	CaAl ₁₂ O ₁₉	55	3.90	1	<5	1.5
5	無し	55	3.91	1	<5	1.5
*6	無し	100	3.87	50	15	6.5
7	無し	35	3.91	2	<5	1.5
8	無し	40	3.91	1	<5	1.5
9	無し	40	3.91	1	<5	1.5
10	MgAl ₂ O ₄	25	3.90	1	<5	1.5
*11	CaAl ₁₂ O ₁₉	40	3.87	15	h	6.0
12	MgAl ₂ O ₄	25	3.92	1	<5	1.2
13	MgAl ₂ O ₄	25	3.92	1	<5	1.0
*14	MgAl ₂ O ₄	5	3.89	40	7	1.4

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

2): MgAl₂O₄、CaAl₁₂O₁₉で表される化合物からなる結晶相の有無

【0063】

表1、2より、アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、Si、Al、M、O元素を含む化合物からなる結晶相または非晶質相が生成し、アルミナ結晶粒子で構成される3重点のうち10%以上の3重点に、元素としてSi、Al、MおよびOを含有する結晶相が存在する本発明の試料では、誘電正接が8.5GHzにおいて 2.3×10^{-4} 以下であるととも、1MHzにおいて 2×10^{-4} 以下の場合には、12MHzにおいても 5×10^{-4} 以下の低損失であることがわかる。

【0064】

一方、SiO₂粉末、SrCO₃粉末、CaCO₃粉末、Mg(OH)₂粉末をそれぞれ別個にアルミナ粉末に添加した試料No.1では、Si、Al、MおよびOを含有する結晶相が存在する3重点の割合が3%と少なく、8.5GHzおよび1MHzにおける誘電正接が大きいことがわかる。

【0065】

また、SiO₂粉末、CaCO₃粉末、Mg(OH)₂粉末をそれぞれ別個にアルミナ粉末に添加した試料No.14では、酸化アルミニウム結晶粒子の3重点にSiとCa、Al、O元素からなる結晶相が存在するものの、該結晶相が存在する3重点は3%と少なく、8.5GHzでは 1.4×10^{-4} 以下と低損失であったが、1MHzにおいて 40×10^{-4} 、12MHzにおいて 7×10^{-4} と高く、MHz帯において誘電損失が高かった。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明のアルミナ質焼結体を示すもので、(a)はSEM写真、(b)は模式図である。

【図2】表1、2の試料No.12のTEM写真および電子回折像であり、(a)は3重点にSi、AlおよびMを含有する結晶相が存在しているところを示すTEM写真および電子回折像、(b)は3重点にSi、Al、MおよびOを含有する非晶質相が存在しているところを示すTEM写真および電子回折像である。

【符号の説明】

【0067】

1・・・アルミナ結晶粒子

2・・・3重点

10

20

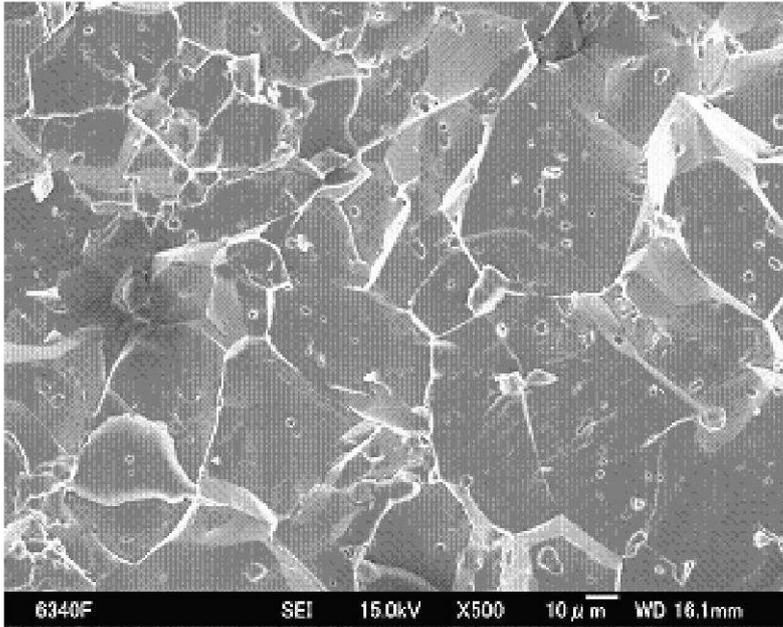
30

40

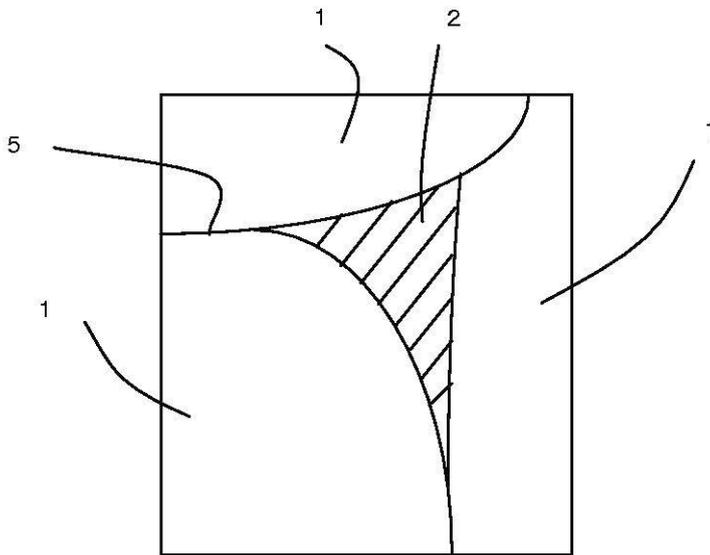
50

【 図 1 】

(a)

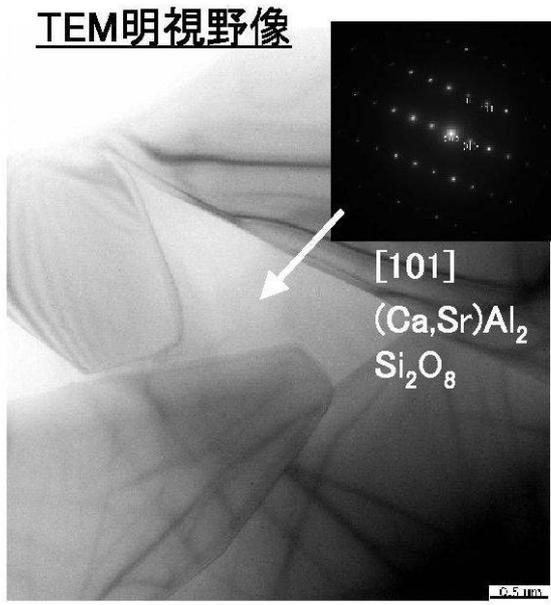


(b)

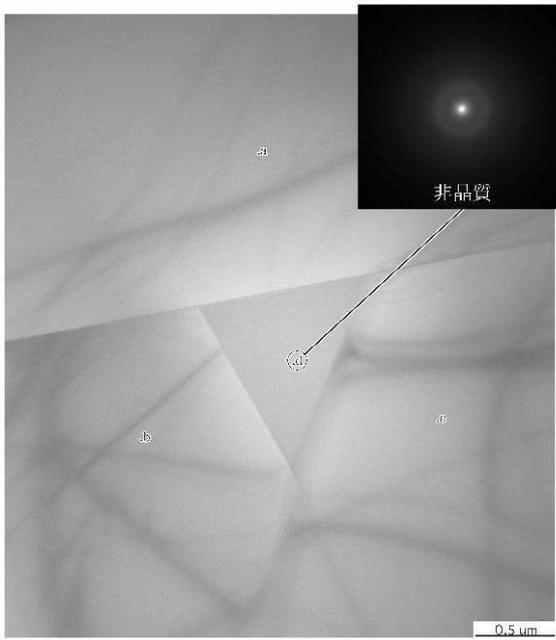


【図2】

(a)



(b)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06 - 016469 (JP, A)
特開2007 - 254273 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35 / 10
G02F 1 / 13
H01B 3 / 12