

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5435932号  
(P5435932)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(51) Int.Cl. F I  
C O 4 B 35/10 (2006.01) C O 4 B 35/10 E

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-301038 (P2008-301038)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成20年11月26日(2008.11.26)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-149501 (P2009-149501A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成21年7月9日(2009.7.9)	(72) 発明者	瀬野 裕明
審査請求日	平成23年8月18日(2011.8.18)		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
(31) 優先権主張番号	特願2007-307350 (P2007-307350)	(72) 発明者	古瀬 辰治
(32) 優先日	平成19年11月28日(2007.11.28)		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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 押見 幸雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ質焼結体およびその製法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】

A l を  $A l_2 O_3$  換算で 99.3 質量%以上、S i を  $S i O_2$  換算で 0.05 ~ 0.32 質量%、S r を  $S r O$  換算で 0.01 ~ 0.16 質量%含有するとともに、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子としてなり、前記アルミナ結晶粒子で構成される3重点に S i、A l、S r および O の各元素を含有する結晶相が存在し、該結晶相が前記3重点のうち60%以上に存在し、かつ前記アルミナ結晶粒子の平均粒径が  $10 \mu m$  未満であることを特徴とするアルミナ質焼結体。

【請求項2】

前記結晶相が  $S r A l_2 S i_2 O_8$  型結晶相であ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】

元素として M g および C a のうち少なくとも1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】

99.3 質量%以上のアルミナ粉末に、焼成後における含有量として、S i を  $S i O_2$  換算で 0.05 ~ 0.32 質量%、S r を  $S r O$  換算で 0.01 ~ 0.16 質量%となる S i 源および S r 源を含有する混合物を大気中で熱処理してなる原料粉末を混合した後、所定形状に成形し、大気中で焼成することを特徴とするアルミナ質焼結体の製法。

【請求項5】

10

20

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 3 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 3 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】

【技術分野】

10

【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、さらには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】

【0002】

20

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（ $\tan$ ）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増加し、これにより M H z 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  $S i O_2$ 、 $C a O$ 、 $M g O$  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 では、アルミナ 99.8 ~ 99.9 質量%と、残部が所定比率の  $S i O_2$ 、 $C a O$ 、 $M g O$  からなる粒界相成分とから構成し、測定周波数 8 G H z 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を得られたことが記載されている。

40

【特許文献 1】特開平 6 - 16469 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 のように  $S i O_2$ 、 $C a O$ 、 $M g O$  を含有したアルミナ質焼結体は、測定周波数 8 G H z 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、M H z 帯での誘電正接が大きく、例えば、M H z 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、M H z 帯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生じている。さらに、近年では M H z 帯 ~ G H z 帯の広い周波数領域での用途があり、そこでの低損失化が求められていた

50

## 【0007】

本発明は、MHz帯～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およびその製法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】

## 【0008】

本発明のアルミナ質焼結体は、AlをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で99.3質量%以上、SiをSiO<sub>2</sub>換算で0.05～0.32質量%、SrをSrO換算で0.01～0.16質量%含有するとともに、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子としてなり、該アルミナ結晶粒子で構成される3重点にSi、Al、SrおよびOの各元素を含有する結晶相が存在し、該結晶相が前記3重点のうち60%以上に存在し、かつ前記アルミナ結晶粒子の平均粒径が10μm未満であることを特徴とする。

10

## 【0009】

このようなアルミナ質焼結体では、元素としてAlをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で99.3質量%以上含有するため、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、従来の粒界相成分からなるガラスではなく、Si、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相が存在するため、従来よりもMHz帯～GHz帯で低損失のアルミナ質焼結体を得ることができる。

## 【0010】

また、本発明のアルミナ質焼結体は、前記結晶相がSrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶相であることを特徴とする。SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶相はMHz帯～GHz帯で低損失であるため、MHz帯～GHz帯で低損失のアルミナ質焼結体を得ることができる。

20

## 【0011】

さらに、本発明のアルミナ質焼結体は、元素としてMgおよびCaのうち少なくとも1種を含有することが望ましい。このようなアルミナ質焼結体では、Mg、Caは焼結助剤として機能し、焼結性を向上することができ、MHz帯～GHz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、肉厚の厚い焼結体の厚さ方向中央部が十分に焼結し、肉厚の厚い焼結体全体の機械的強度等の特性を向上できる。また、Caを含有する場合には、Si、Al、Sr、Ca、O元素を含む低損失のSrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶相、例えば、(Sr、Ca)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>で表される結晶が生成することにより、アルミナ質焼結体の誘電正接をさらに低下できる。

30

## 【0012】

また、本発明のアルミナ質焼結体は、前記Si、Al、SrおよびOの各元素を含有する結晶相が、前記アルミナ結晶粒子で構成される3重点のうち60%以上の3重点に存在することを特徴とする。

## 【0013】

このようなアルミナ質焼結体では、焼結体中の3重点の60%以上にSi、Al、SrおよびOの各元素を含有する低損失の結晶相が存在するため、また一方で、誘電正接を大きくする非晶質相の存在比率が少なくなるため、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。

40

## 【0014】

本発明のアルミナ質焼結体では、前記アルミナ結晶粒子の平均粒径が10μm未満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、強度を向上できる。

## 【0015】

本発明のアルミナ質焼結体の製法は、99.3質量%以上のアルミナ粉末に、焼成後における含有量として、SiをSiO<sub>2</sub>換算で0.05～0.32質量%、SrをSrO換算で0.01～0.16質量%となるSi源およびSr源を含有する混合物を大気中で熱処理してなる原料粉末を混合した後、所定形状に成形し、大気中で焼成することを特徴とする。

50

## 【0016】

このようなアルミナ質焼結体の製法では、Sr源およびSi源を含有する混合物を大気中で熱処理し、SrとSiとが一部反応し合成された原料粉末を作製した上で、この粒界相を形成する原料粉末をアルミナ粉末に添加し、混合し、大気中で焼成するため、アルミナ粉末中に、粒界相を形成するための微量の原料粉末を十分に均一に混合することができ、焼成時に粒界相を形成する原料粉末が溶融し、アルミナ結晶粒子で構成される3重点に集合し、AlとSrおよびSiとが反応し、Si、Al、Sr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がアルミナ結晶粒子の3重点に存在することになる。

## 【0017】

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。このような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では、MHz～GHzの間の周波数領域において誘電正接が小さいため、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。

10

## 【発明の効果】

## 【0018】

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。また、Siを $SiO_2$ 換算で0.05～0.32質量%、Srを $SrO$ 換算で0.01～0.16質量%含有し、アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、従来の粒界相成分からなるガラスではなく、Si、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相が3重点のうち60%以上と多く存在するため、従来よりもMHz帯～GHz帯で低損失のアルミナ質焼結体を得ることができる。

20

## 【0019】

また、本発明のアルミナ質焼結体の製法では、アルミナ粉末中に、粒界相を形成するための微量の原料粉末を十分に均一に混合することができ、焼成時に粒界相を形成する原料粉末が溶融し、アルミナ結晶粒子の3重点に集合し、AlとSrおよびSiとが反応し、Si、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相がアルミナ結晶粒子の3重点に存在した組織とできる。

## 【0020】

さらに、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では、MHz～GHzの間の周波数領域において誘電正接が小さいため、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。

30

## 【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、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とし、元素としてSiおよびSrを含有するアルミナ質焼結体であって、アルミナ結晶粒子で構成される3重点にSi、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相が存在する。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重点である。

40

## 【0022】

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。

## 【0023】

一般的なアルミナ質焼結体では、焼結助剤として加えた副成分がアルミナ結晶粒子間にガラス、あるいは誘電正接の高い結晶として存在し、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。しかしながら、本願発明のように、アルミナ結晶粒子で構成される3重点に、Si、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相を析出させると

50

、この結晶相自身の誘電正接が低い為、アルミナ質焼結体全体のMHz帯～GHz帯での誘電正接を低下させることができる。

【0024】

尚、上記したように、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ておらず、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 $SrAl_2Si_2O_8$ 型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。

【0025】

Si、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相は、電気的特性の観点より、 $SrAl_2Si_2O_8$ 型結晶であることが好ましく、本結晶の生成により誘電正接を低減できる。Si、Al、SrおよびO元素を含有する低損失の結晶相としては、他に、 $SrAl_2Si_2O_8$ 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。尚、本発明においては、 $SrAl_2Si_2O_8$ 型結晶とは、構成元素の一部が他の元素で置換されたものも含む概念である。例えば、 $(Sr, Ca)Al_2Si_2O_8$ 等、 $SrAl_2Si_2O_8$ の構成元素の一部が他の元素で置換されたものも含む概念である。

【0026】

本発明では、アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2のうち60%以上の3重点2に、元素としてSi、AlおよびSr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望ましい。アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2のうち60%以上の3重点2に結晶相が存在するとは、アルミナ質焼結体の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のうち少なくとも60%に、Si、AlおよびSr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のうち少なくとも60%に、Si、AlおよびSr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、結晶相を構成する原料粉末を混合粉砕し、この混合粉末を仮焼し、Si、AlおよびSrを含有する化合物からなる結晶相を合成し、アルミナ粉末に添加している。または、Si、AlおよびSr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、SiおよびSrの原料粉末を混合粉砕し、この混合粉末を仮焼し、これをアルミナ粉末に添加している。

【0028】

このように、低誘電正接の結晶相が3重点2のうち60%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さらに図ることができる。1MHz～8.5GHzの間の周波数領域においても誘電正接を低下させるためには、低誘電正接の結晶相が存在する粒界3重点2の比率は80%以上が好ましい。

【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およびSrを含有する非晶質相が存在しているか、もしくは、後述する結晶相が存在している。この元素としてSi、AlおよびSrを含有する非晶質相が存在する3重点は、実質的に存在しないか、任意断面の所定面積において50%以下とされている。

【0030】

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。これらの結晶は、アルミナ結晶粒子1で構成される3重点2に存在している。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、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 $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_{12}O_{19}$ 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。

10

20

30

40

50

## 【0031】

本発明のアルミナ質焼結体は、アルミナの結晶粒子の平均粒径 $D_{50}$ が $10\mu\text{m}$ 未満とされている。このように平均粒径が小さいため、誘電正接は若干大きくなるが、焼結体強度を向上することができる。低い誘電正接を得るという観点から、アルミナ結晶粒子1の平均粒径 $D_{50}$ は $5\mu\text{m}$ 以上が好ましい。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。

## 【0032】

そして、本発明のアルミナ質焼結体は、Alを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で99.3質量%以上含有し、元素としてSiおよびSrを含有するものであるが、副成分として、SiおよびSrの他にMgを含むことができる。Mgは任意成分ではあるが、Mgを含有することにより、誘電正接等の電気特性を向上できるとともに、焼結性を向上でき、機械的強度を向上できる。

## 【0033】

副成分としてSi、Mg、Sr以外にCaを含むことが望ましい。Caは必ずしも必要なものではないが、Mgと同様に添加することによって焼結性が改善されるため、電気的・機械的特性の観点から適量加えることが好ましい。Caを含む場合には、アルミナ結晶粒子間にSi、Al、Sr、Ca、O元素を含む低損失の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 型結晶相が形成する。この低損失結晶相は、電気的特性の観点より $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ で表される化合物であることが好ましい。 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ だけでなく、化学量論組成から少しずれたものであっても良い。

## 【0034】

本発明のアルミナ質焼結体は、Alを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で99.3質量%以上、その他副成分を0.7質量%以下含有することが望ましい。Alを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で99.3質量%以上含有することにより、焼結性の改善と同時に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、耐プラズマ性の低下へと繋がる。よってAlを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

## 【0035】

前記副成分は、焼結体中、Siを $\text{SiO}_2$ 換算で0.05~0.3質量%、SrをSrO換算で0.01~0.16質量%、MgをMgO換算で0.01~0.1質量%、CaをCaO換算で0.01~0.16質量%含有することが好ましい。このような組成範囲とすることによって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼結性向上とSi、Al、Sr、O元素を含む結晶の生成による機械的特性、電気的特性の改善が可能となる。

## 【0036】

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パネル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。

## 【0037】

特に、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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で99.5質量%以上とするのが好ましい。焼結性という観点から、Alを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で99.9質量%以下であることが望ましい。なお、ハロゲン系ガスとしては、例えば $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、HF等のフッ素系ガス、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 等の塩素系ガス、或いは $\text{Br}_2$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{BBr}_3$ 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。

## 【0038】

10

20

30

40

50

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、M I C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等の誘電体共振器用部材としても好適に使用できる。

【0039】

次に、本発明のアルミナ質焼結体の製法について説明する。低誘電正接のアルミナ質焼結体を得るには、アルミナ結晶粒子により構成される3重点に、MHz帯～GHz帯での誘電正接の低い結晶相が生成することが重要である。焼結性向上による高密度化を達成することにより、さらに低誘電正接のアルミナ質焼結体を得ることができる。

【0040】

本発明のアルミナ質焼結体の製法は、アルミナ粉末に、Si源とSr源とを混合して大気中で熱処理した原料粉末を混合し、この混合粉末を成形したのち、大気中で1500～1800で焼成する。

【0041】

Sr源とSi源とを混合し焼成した原料粉末とは、Si源とSr源とを、例えばSrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶相を生成するように所定の比率で混合し、大気中500～1400で熱処理(仮焼ともいう)することによって得られる粉末である。ここでいうSi源、Sr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Srの原料粉末を用いることで、アルミナ質焼結体中でのSiとSrの分布を均一なものとし、不均一な焼結組織をなくすことが可能となる。

【0042】

また、SiとSrの反応を優先的に起こし、アルミナ結晶粒子間にSiとSr、Al、O元素からなる誘電正接の低い結晶を生成することが可能となる。SiとSrの分布が不均一であると、非晶質相(ガラス)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。

【0043】

尚、Si源とSr源とAl源とを、SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶を生成するように所定の比率で混合し、大気中500～1400で焼成し、直接SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶を生成し、これをアルミナ粉末に添加することもできる。この場合には、より確実にSrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶をアルミナ質焼結体中に分散できる。

【0044】

原料粉末には、Sr源とSi源以外に、Ca源を混合し仮焼する場合もある。Ca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。

【0045】

アルミナ粉末に、上記Sr源とSi源、またはSr源とSi源とCa源とを混合し大気中で仮焼した原料粉末と、Mg源を含む原料粉末を混合し、大気中で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。

【0046】

成形には、プレス成形、鋳込み、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、得られた成形体を大気中で1500～1800の温度範囲で焼成する。これにより高密度で、アルミナ結晶粒子で構成される3重点にSi、Sr、Al、O元素を含有する化合物からなる結晶相が生成したアルミナ質焼結体を作製することが可能となる。

【0047】

本発明のアルミナ質焼結体の誘電正接の測定法について説明する。

【0048】

焼結体を測定周波数1MHzと8.5GHzで誘電正接を測定し、1MHzで $5 \times 10^{-4}$ 以下、8.5GHzで $5 \times 10^{-4}$ 以下の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 $5 \times 10^{-4}$ 以下を見込むことができる。この方法により、誘電正接に関して高精度なキャパシタンス・メー

10

20

30

40

50

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。

#### 【0049】

JIS C2141に基づきキャパシタンス・メータで誘電正接を測定する際の寸法の試料を用いて、ネットワークアナライザで測定する際には、測定周波数は8.5GHzから多少ずれることがある。このずれはサンプル外形寸法精度や材料の誘電率バラツキから来るものであり、 $Al_2O_3$  99.3%以上のアルミナ質焼結体の場合、 $8.5 \pm 0.3$  GHzは見込まれる。

10

#### 【0050】

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、 $5 \times 10^{-4}$ 以下の誘電正接については測定精度が極めて低い。

20

#### 【0051】

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測定し、測定周波数1MHzと8.5GHzにおける誘電正接が $5 \times 10^{-4}$ 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 $5 \times 10^{-4}$ 以下と認定でき、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測定することができる。

#### 【実施例】

#### 【0052】

まず、 $SiO_2$ と $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ の粉末を、それぞれ $SiO_2$ 換算で、 $SrO$ 換算、 $CaO$ 換算で表1に示す組成となるように秤量、混合して混合粉末を得た。この粉末を大気中1000~1300で熱処理し、アルミナボールミルにて48~72時間粉砕を行ない、原料粉末を作製した。

30

#### 【0053】

純度が99.95質量%の $Al_2O_3$ 粉末に、前記の原料粉末と、 $Mg(OH)_2$ 粉末を $MgO$ 換算で表1に示すような割合で添加し、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、この混合粉末を $1t/cm^2$ 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、1600にて大気中にて焼成を行ない、直径50mm×高さ25mmのアルミナ質焼結体を得た。

40

#### 【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 $CaO$ 換算で記載した。尚、Al、Si、Sr、Mg、Ca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。

#### 【0055】

また、X線回折測定により、表1の試料全てが、アルミナ結晶粒子を主結晶粒子とすることを確認した。さらに、 $MgAl_2O_4$ または $CaAl_2O_4$ 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2にスピネル等の存在有無

50

として記載した。

【0056】

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。

【0057】

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。

【0058】

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。

【0059】

先ず、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 C2141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。

【0060】

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、 $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 型結晶相(MはSrおよびCaのうち少なくとも1種)の有無について粒界3重点を30箇所確認し、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。また、表1に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 型結晶相の有無について記載した。

【0061】

尚、粒界3重点のものが非晶質相かどうかは、制限視野電子線回折により確認した。非晶質相は、Si、Al、Sr、O元素を含有していた。また、3重点における結晶相は $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 型結晶相であり、Mは、表2に示すように、SrまたはCaあるいはSrとCaであった。図2に、試料No.10の電子回折像を示した。

【0062】

さらに、アルミナ結晶粒子の平均粒径 $D_{50}$ について、上記試料の走査型電子顕微鏡写真(500倍)について、 $0.0432\text{mm}^2$ 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。

【0063】

また、アルミナ質焼結体の曲げ強度をJIS R1601に準拠して測定し、表2に記載した。

【0064】

10

20

30

40

【表 1】

試料 No.	原料組成(質量%)					焼結体組成(質量%)						結晶相の 有無 <sup>1)</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	SrO	残部 <sup>2)</sup>	
1	99.71	0.13	0.05	0.08	0.03	99.64	0.15	0.05	0.09	0.03	0.04	有
2	99.71	0.12	0.05	0.07	0.05	99.64	0.14	0.05	0.08	0.05	0.04	有
3	99.71	0.12	0.04	0.07	0.06	99.64	0.15	0.04	0.07	0.06	0.04	有
4	99.79	0.11	—	—	0.10	99.73	0.13	—	—	0.10	0.04	有
5	99.79	0.11	0.01	—	0.09	99.73	0.13	0.01	—	0.09	0.04	有
6	99.78	0.10	0.03	—	0.09	99.73	0.12	0.03	—	0.09	0.03	有
7	99.78	0.09	0.05	—	0.08	99.73	0.11	0.05	—	0.08	0.03	有
8	99.77	0.07	0.10	—	0.06	99.73	0.09	0.10	—	0.06	0.02	有
9	99.72	0.14	0.05	0.05	0.04	99.64	0.16	0.05	0.07	0.04	0.04	有
10	99.71	0.14	0.05	0.04	0.06	99.65	0.16	0.05	0.05	0.06	0.03	有
11	99.70	0.16	0.03	0.04	0.07	99.64	0.18	0.03	0.05	0.07	0.03	有
12	99.42	0.28	0.10	0.08	0.12	99.30	0.32	0.10	0.12	0.12	0.04	有
* 13	99.70	0.17	0.09	0.04	—	99.65	0.17	0.09	0.05	—	0.04	無

\* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

1): SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>型結晶相の有無

2): 残部は主にNa<sub>2</sub>OとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

【 0 0 6 5 】

【表 2】

試料 No.	3重点中の存在割合(%)			スピネル等の 存在有無.	平均粒径 D <sub>50</sub> 粒径 (μm)	曲げ 強度 MPa	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	誘電損失tan δ (× 10 <sup>-4</sup> )		
	MAI <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	M 種類	非晶質 相					1MHz	12MHz	8.5GHz
1	80.0	Sr,Ca	13.3	CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	3.0	380	3.89	12	1.6	1.7
2	73.3	Sr,Ca	20.0	CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	3.0	380	3.90	18	3.4	1.8
3	63.3	Sr,Ca	33.3	CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	3.0	380	3.91	20	5.1	1.8
4	80.0	Sr	20.0	無し	9.7	350	3.84	13	2.9	1.4
5	83.3	Sr	16.7	無し	9.8	360	3.87	11	3.0	1.4
6	86.7	Sr	13.3	無し	9.0	370	3.88	9	2.7	1.3
7	66.7	Sr	33.3	無し	5.0	360	3.88	19	3.8	1.7
8	56.7	Sr	30.0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.0	390	3.89	29	4.8	2.2
9	80.0	Sr,Ca	6.7	CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	5.0	360	3.89	10	2.4	1.5
10	86.7	Sr,Ca	10.0	CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	5.0	360	3.90	5	2.6	1.3
11	80.0	Sr,Ca	6.7	CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	5.0	360	3.90	10	0.2	0.8
12	90.0	Sr,Ca	3.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.8	360	3.90	1	1.5	0.8
* 13	3.3	Ca	70.0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.0	360	3.89	40	7.0	1.4

\* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 6 6 】

表 1、2 より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外に副成分として Si、Sr、O 元素を含む本発明の試料では、アルミナ結晶粒子間に、Si、Al、Sr、O 元素を含む化合物からなる結晶相が生成しており、誘電正接が 8.5 GHz において  $2.2 \times 10^{-4}$  以下であるとともに、1 MHz において  $2.9 \times 10^{-4}$  以下、12 MHz においても  $5.1 \times 10^{-4}$  以下の低損失であることがわかる。

【 0 0 6 7 】

また、Si、Al、Sr および O の各元素を含有する結晶相が、アルミナ結晶粒子で構成される 3 重点のうち 60% 以上の 3 重点に存在する場合には、誘電正接がより小さくなっていることがわかる。さらに、アルミナ結晶粒子の平均粒径が 9.8 μm 以下であるため、曲げ強度が 350 MPa 以上となっていることがわかる。

【 0 0 6 8 】

一方、比較例の試料 No. 13 の試料は、下記のようにして作製した。純度が 99.95 質量%の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に、SiO<sub>2</sub> 粉末、CaCO<sub>3</sub> 粉末、Mg(OH)<sub>2</sub> 粉末を表 1 の試料 No. 13 に示すような割合で添加し、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

10

20

30

40

50

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  $60 \text{ mm}$  × 高さ  $30 \text{ mm}$ ）を作製し、 $1600$  にて焼成を行なった。

【0069】

得られた焼結体の高さ方向中央部（厚み  $1 \text{ mm}$ ）を切り出して、上記実施例と同様の方法によって評価した。分析の結果、アルミナ結晶粒子間には  $\text{Si}$  と  $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{O}$  元素からなる結晶が生成していた。誘電正接の値は、 $8.5 \text{ GHz}$  では  $1.4 \times 10^{-4}$  以下と低損失であったが、 $1 \text{ MHz}$  において  $40 \times 10^{-4}$ 、 $12 \text{ MHz}$  において  $7 \times 10^{-4}$  と高く、 $\text{MHz}$  帯において誘電損失が高かった。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】アルミナ質焼結体の構造を示す概略断面図である。

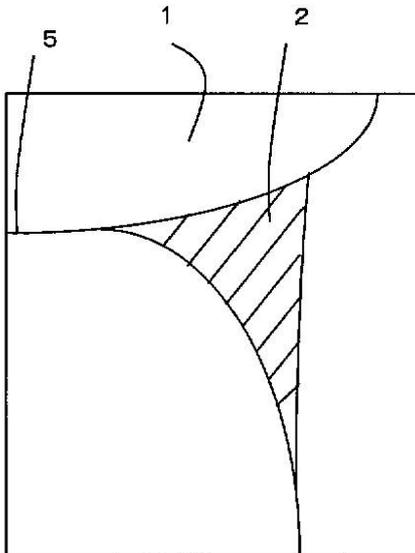
【図2】試料 No. 10 の電子回折像である。

【符号の説明】

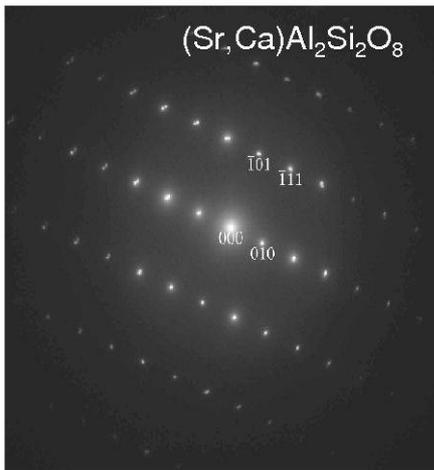
【0071】

- 1・・・アルミナ結晶粒子
- 2・・・3重点

【図1】



【 図 2 】



(試料No.10の電子線回折写真)

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 016469 (JP, A)  
特開2005 - 050875 (JP, A)  
特開平05 - 301762 (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