

アドバンストアルミナ “スミコランダム®”の用途開発

住友化学工業(株) 筑波研究所
 内田 義 男
 黒飛 義 樹
 愛媛工場
 渡辺 尚
 知的財産部
 田中 紳一郎

Applications Development of Advanced Alumina “Sumicorundum®”

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 Tsukuba Research Laboratory
 Yoshio UCHIDA
 Yoshiki KUROTOBI
 Ehime Works Hisashi WATANABE
 Intellectual Property Dept.
 Shinichiro TANAKA

“Sumicorundum®” has a homogenous shape, superior dispersibility and packing properties. Particle size is able to be controlled from 0.3µm to 20µm. These advantages lead “Sumicorundum®” to promising material for sintering and filler applications.

Pore free sinterd body is obtained by using “Sumicorundum®”. It has high corrosion resistivity and is suitable to semiconductor manufacturing parts.

Packing ratio to matrix increases by controlling particle size distribution. Therefore thermal conductivity of matrix improved dramatically. Study on application to parts in semiconductor which needs high thermal conductivity is proceeding intensively.

In this paper we summarize the excellent properties of “Sumicorundum®” for applications in relation to semiconductor field.

はじめに

アルミナは優れた物理的、化学的性質を持ち耐熱、耐食さらには耐磨耗材料等に幅広く使用されている。工業的にはボーキサイトを出発原料とするバイヤー法により全世界で約34百万トンのアルミニウム精練用原料と約3百万トンの非精練用粉末が製造されている。

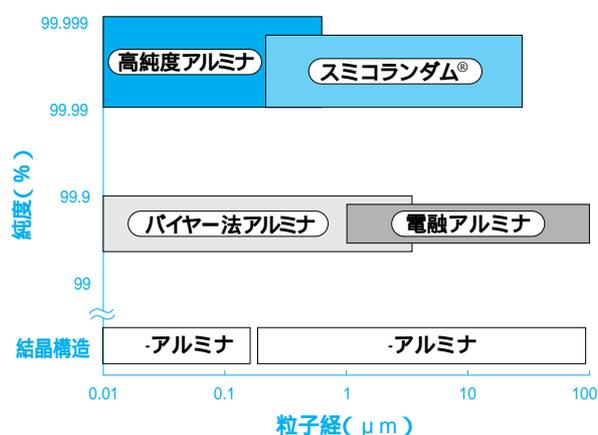
また、高圧ナトリウムランプ用透光管や高強度セラミックス工具等高品質焼結体、磁気テープの研磨用フィラー、金属、半導体およびプラスチックの精密研磨用には微粒でかつ均一な粒子径を有するアルミナ粉末のニーズが強く、アルミニウムアルコキシドの加水分解法、ミョウバン等の熱分解法により製造されている。

アルミナ粉末の開発は微粒化、高純度化に向かってきたが、粒子一個の大きさや形状を均一に制御する技術は十分ではなかった。また、アルミナ粉末にはさらに高度な機能が求められており、粉末

として理想とされる単分散粉末の開発が進められている。

われわれはこの理想の単分散のアルミナ粉末合成を目指し、新しい合成技術 In situ Chemical Vapour Deposition 法を開発した¹⁾。この合成法の

第1図 スミコランダム®の位置づけ



第1表 Advanced Alumina “Sumicorundum®”

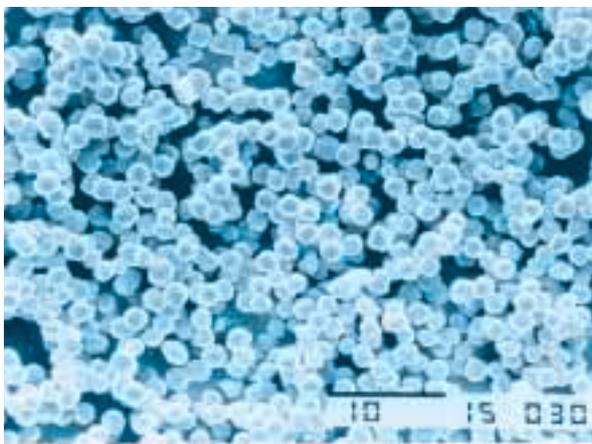
grade	AA-03	AA-04	AA-05	AA-07	AA-2	AA-5	AA-10	AA-18
crystal phase								
particle diameter(SEM) (μm)	0.3	0.4	0.5	0.7	2	5	10	18
mean particle size (X-ray sedimentation) (μm)	0.3 - 0.4	0.3 - 0.5	0.4 - 0.6	0.6 - 0.9	1.8 - 2.4	4.5 - 5.5	8.5 - 11.5	15 - 22
loose bulk density (g/cm ³)	0.5 - 0.8	0.5 - 0.8	0.5 - 0.8	0.5 - 0.8	0.8 - 1.0	0.8 - 1.0	1.0 - 1.6	1.0 - 1.6
tapped bulk density (g/cm ³)	0.8 - 1.2	0.8 - 1.2	0.8 - 1.2	0.8 - 1.2	1.1 - 1.5	1.4 - 1.9	1.8 - 2.2	1.8 - 2.3
BET specific surface area (m ² /g)	4.5 - 5.5	3.4 - 4.4	2.8 - 3.3	1.7 - 2.7	0.8 - 1.1	0.2 - 0.6	0.2 - 0.6	0.1 - 0.6
weight loss 110 (wt %)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.15	< 0.1	< 0.1	< 0.05
impurity	Si (ppm)		15		20	100	150	150
	Na (ppm)		10		15	15	15	15
	Mg (ppm)		10		10	10	10	10
	Cu (ppm)		10		10	10	10	10
	Fe (ppm)		15		15	20	20	20

特長は、単結晶の粒子が得られる、従って粒子径、形状の制御が可能となることである。ここでは、この合成技術により製造したアルミナ粉末「スミコランダム®」の採用が期待される半導体関連分野の新しい用途について説明する。

スミコランダム®の特長

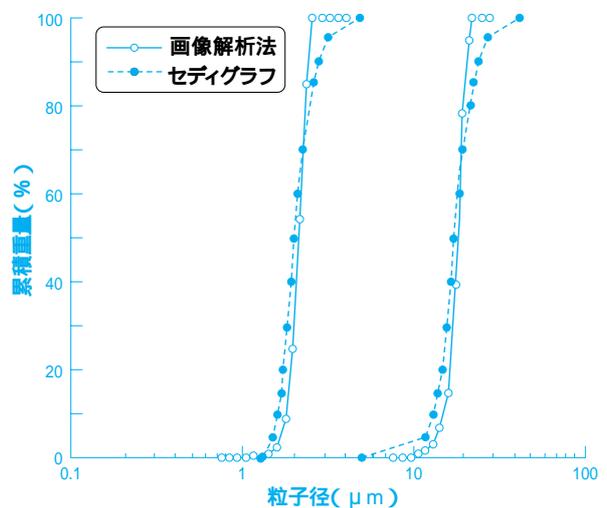
スミコランダム®の粉末としての特長は、サブミクロンから十数μmに精密に制御された粒子径、均一な形状、良好な分散性を有することである。まず、粒子径は第1図や第1表に示したように0.3μmから18μmと幅広く制御することができる。その形状は第2図に示した様に、粒子が単結晶であることから多面体を有した均一な形状を有している。第3図には画像解析による1次粒子径測定結果とX線透過沈降法(セディグラフ)による凝集粒子径の測定結果を示した。両者は良く一致しており、凝集のない単分散の粉末であることがわかる。このため、スミコランダム®

第2図 スミコランダム® AA-2のSEM写真



10 μm

第3図 スミコランダム®の粒子径分布比較
画像解析法 vs セディグラフ



ダム®はユーザーでのボールミル等の粉碎メディアを用いた分散処理が不要で、例えば超音波分散処理等により容易に分散することができる。従って、ユーザーでの製造工程の簡略化が可能となり、また工程での異物混入がなく高純度を維持した製品を製造することができる。

セラミックス用途への展開

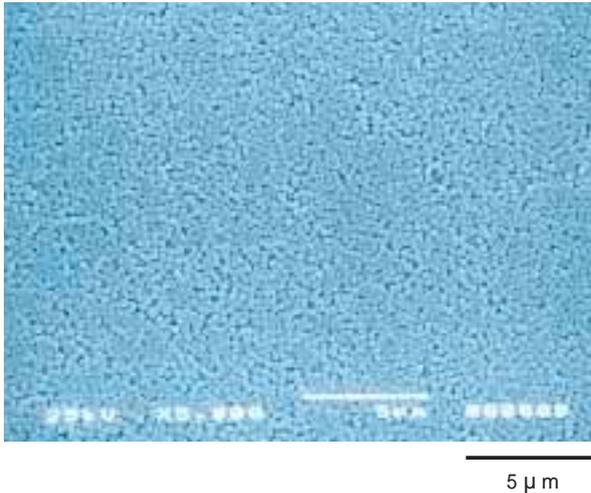
セラミックス用途では、最近の半導体業界の活況および製造技術の進歩により半導体製造治具関係の用途が増大している。特に、CVD、ドライエッチング、熱処理、および腐食性溶液を用いる工程などに用いられる部材への用途拡大が進んでいる。

これらの工程では、部材の腐食によりパーティクルが発生するため、高耐食性を有する材料が必要とされており、アルミナセラミックスが大量に使用されている。しかし、例えば配線の線幅が狭くなることによ

り、プラズマエッチング処理の条件がより厳しいものになっており、さらに耐食性を向上させたアルミナセラミックスの開発が期待されている。この腐食が起きる原因としては、セラミックス中の気孔および不純物によるガラス層が考えられている²⁾。

セラミックスの気孔の原因は原料粉末中の粗大粒子、成形工程での不均一な充填である。スミコランダム®ではセラミックス用原料としては主にAA-03、04

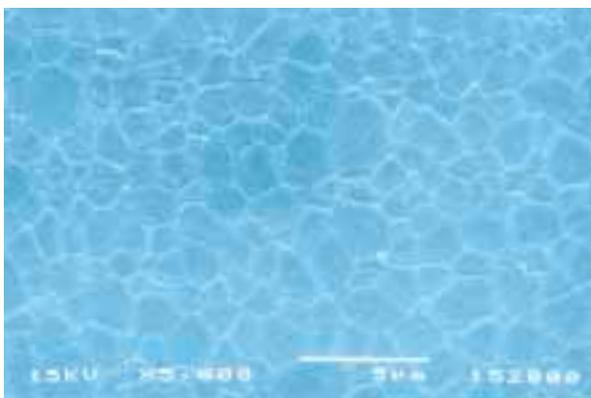
第4図 AA-04 を用いた成形体表面の写真



第5図 AA-04 を用いた焼結体の組織写真



研磨した焼結体表面の顕微鏡写真



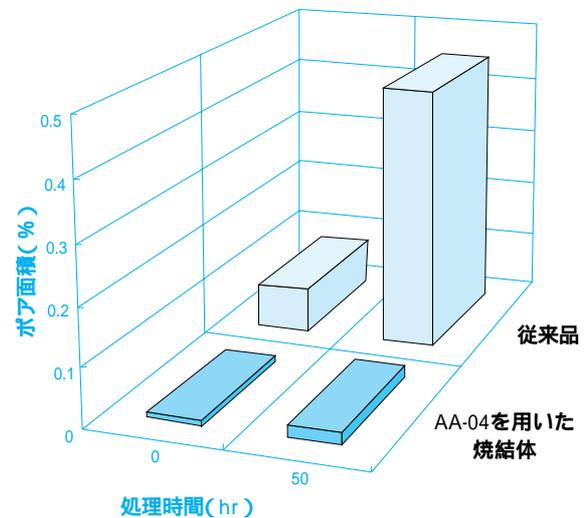
焼結体の微構造

が用いられている。例えばAA-04の5 μm以上の粗大粒子の含有量は5 ~ 10ppmと従来品の約500ppmの約1/100である。また、形状が均一なことから第4図に示す様に均一に充填した成形体を作製することができる。従って、得られるセラミックスには気孔はほとんど存在しない(第5図)。

不純物については、スミコランダム®は分散性に優れるため、粉碎メディアを用いた粉碎処理が不要であることから、工程での汚染がなく高純度を維持したセラミックスを作製することが可能である。

第6図に熱硝酸中での耐食性評価結果を示す。スミコランダム®を用いたセラミックスは従来品に比べ気孔が少なくまた純度が高いことから優れた耐食性を有している。

第6図 熱硝酸中での耐食性



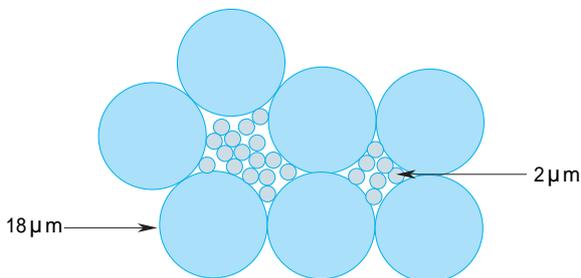
最近、通常焼結助剤として用いる MgO が耐食性を劣化させる原因になると考えられており、MgO 無添加での緻密なアルミナセラミックスの開発が要望されている。MgO は不純物または凝集粒子による異常粒成長を抑制する効果があり、従来のアルミナ粉末には必要な焼結助剤であるが、スミコランダム®の場合、不純物、凝集粒子が少ないため、MgO 無添加でも第5図に示すように気孔のない緻密なセラミックスを得ることができる。

このような気孔が少なく高純度で高耐食性を有するスミコランダム®を用いたセラミックスは、半導体製造治具用として高い評価を得ている。

フィラー用途への展開

電子部品は、製品の小型化、高速化により発熱量が増大、その対策として放熱性を上げるため基板、封止材、接着剤等の熱伝導度向上に関する研究が

第7図 粒度分布制御による充填率の向上

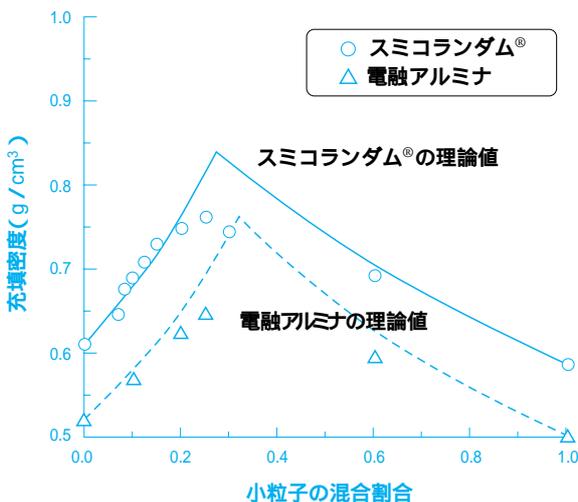


盛んに行われている。その方法として基板等の原料である樹脂、ガラスにアルミナをフィラーとして添加することによって、熱伝導度を向上させる検討がされている。また熱伝導度はフィラーの充填量に依存するため第7図に示すように、粒度分布を制御し大きな粒子の間に小さい粒子を充填し充填率を上げる方法が知られている。

スミコランダム®は0.3 ~ 18 μmに粒径を制御することができ、これらを混合することにより粒度分布を設計することができる。また均一な形状であり分散性に優れ粗大粒子を含まないため充填が容易である。また、破砕面がないため、充填時の装置材料の磨耗が少ない。

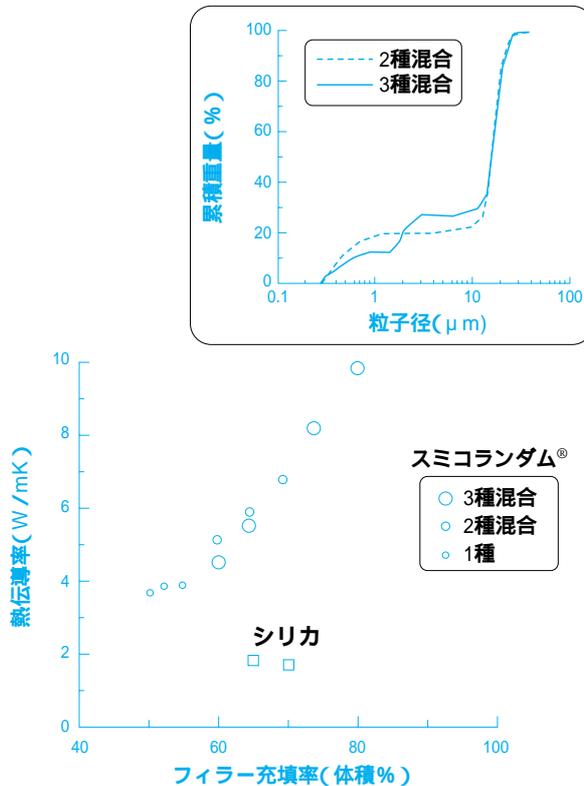
第8図に粉碎により粒径を制御した電融アルミナとの充填性を比較した結果を示した。スミコランダム®は良好な充填性を有しており、電融アルミナに比べ10%以上高充填することができる。

第8図 大粒子/小粒子混合による高密度充填



第9図には2種類および3種類のスミコランダム®を混合、粒度分布を設計した例を示す。この粒度分布設計によりスミコランダム®はシリコン樹脂に65体積%充填することにより熱伝導度を3W/mKに、またエポキシ樹脂に80体積%充填することにより、熱

第9図 アルミナ充填によるエポキシ樹脂の高熱伝導化



伝導度を10W/mKまで上げることが可能である。

このようにスミコランダム®は均一粒径を有し、優れた樹脂等への充填、分散特性を持ち、粒子径制御された粉末を組み合わせ任意の粒度分布を設計することができる特長を有しており、耐熱性と熱伝導度が必要な電子部材への適用検討が進んでいる。

おわりに

In situ Chemical Vapour Deposition 法により製造したスミコランダム®は、無機粉末の理想である単分散粒子に近いアルミナ粉末であり、期待されていた特性がユーザーからも認められつつある。特に半導体関連分野は次世代の中心産業となると考えられているIT技術の重要な分野であり、高い成長率が期待できる。アルミナ以外への本合成技術の展開を含め、ユーザーのニーズを的確につかみ無機材料事業の一つの柱となるよう開発、商品化を進めていきたい。

引用文献

- 1) Y. Uchida, et.al. : Science, Technology and Applications of Colloidal Suspensions, 159 (1995)
- 2) 光岡ら : 2000年日本セラミックス学会年会講演予稿集

PROFILE



内田 義男
Yoshio UCHIDA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主任研究員



渡辺 尚
Hisashi WATANABE
住友化学工業株式会社
愛媛工場
スタッフ



黒飛 義樹
Yoshiki KUROTOBI
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主席研究員



田中 紳一郎
Shinichiro TANAKA
住友化学工業株式会社
知的財産部
主席部員

