(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4346129号
(P4346129)
(45)発行日　平成21年10月21日(2009.10.21)　(24)登録日　平成21年7月24日(2009.7.24)

(51)Int.Cl.　F I
C04B 35/14 (2006.01)　C04B 35/14

請求項の数 9　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-266140
(22)出願日　平成10年9月21日(1998.9.21)
(65)公開番号　特開2000-95559(P2000-95559A)
(43)公開日　平成12年4月4日(2000.4.4)
審査請求日　平成17年6月14日(2005.6.14)

(73)特許権者　000128784
株式会社オハラ
神奈川県相模原市小山１丁目１５番３０号
(74)代理人　100070747
弁理士　坂本　徹
(74)代理人　100104329
弁理士　原田　卓治
(72)発明者　後藤　直雪
神奈川県相模原市小山１丁目１５番３０号
株式会社オハラ内
(72)発明者　伊藤　和弘
神奈川県相模原市小山１丁目１５番３０号
株式会社オハラ内

審査官　武石　卓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合ガラスセラミックスおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重量％で、SiO_2 ５０～６２％、P_2O_5 ５～１０％、ただし、重量比でP_2O_5／SiO_2 ０．０８～０．２０、Al_2O_3 ２２～２６％、Li_2O ３～５％、MgO ０．６～２％、ZnO ０．５～２％、CaO ０．３～４％、BaO ０．５～４％、TiO_2 １～４％、 ZrO_2 １～４％、As_2O_3 ０～２％を含有する組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス４０～９５重量％と、炭化物を含有するフイラー５～６０重量％とを含有し、電気抵抗率が９．２×10^4～８．５×10^{13}Ωcmであることを特徴とする複合ガラスセラミックス。

【請求項２】

前記炭化物がSiCおよびTiCの中から選ばれた１種または２種であることを特徴とする請求項１に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項３】

前記ガラスセラミックスと前記フィラーとの総重量、１００重量％に対して、Y_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2およびMgOの中から選ばれた少なくとも１種の焼結助剤を重量％で、０～３％含有することを特徴とする請求項１または２に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項４】

５０℃～６００℃の温度範囲における熱膨張係数（α）が３～５０×10^{-7}／℃であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項５】
重量％で、SiO_2 ５０～６２％、P_2O_5 ５～１０％、ただし、重量比でP_2O_5／SiO_2 ０．０８～０．２０、Al_2O_3 ２２～２６％、Li_2O ３～５％、MgO ０．６～２％、ZnO ０．５～２％、CaO ０．３～４％、BaO ０．５～４％、TiO_2 １～４％、ZrO_2 １～４％、As_2O_3 ０～２％を含有する組成を有する原ガラス粉末および/または重量％で、SiO_2 ５０～６２％、P_2O_5 ５～１０％、ただし、重量比でP_2O_5/SiO_2 ０．０８～０．２０、Al_2O_3 ２２～２６％、Li_2O ３～５％、MgO ０．６～２％、ZnO ０．５～２％、CaO ０．３～４％、BaO ０．５～４％、TiO_2 １～４％、ZrO_2 １～４％、As_2O_3 ０～２％を含有する組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末４０～９５重量％と、炭化物を含有するフイラー５～６０重量％とを混合し、得られた混合物を１３５０～１５００℃の焼結熱処理温度で焼結熱処理することを特徴とする複合ガラスセラミックスの製造方法。
【請求項６】
前記母材粉末および前記フィラーの総重量、１００重量％に対して、Y_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2およびMgOの中から選ばれた少なくとも１種の焼結助剤を重量％で、０～３％添加、混合し、得られた混合物を焼結熱処理することを特徴とする請求項５に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。
【請求項７】
前記母材粉末中における粒径が５μm以下の微粉末の含有量が２０体積％未満であることを特徴とする請求項５または６に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。
【請求項８】
前記母材粉末の平均粒径が５０μm以下、その最大粒径が２００μm以下であり、前記フィラーの平均径が前記母材粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項５～７のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。
【請求項９】
前記焼結熱処理温度まで１００℃／ｈｒ以上の昇温速度で昇温した後、焼結熱処理することを特徴とする請求項５～８のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材、セッター、熱応力緩和材や各種セラミックス容器等として安定的に使用することができ、各種工業用材料として広範囲な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材や各種セラミックス容器等にガラスセラミックスおよびセラミックスが使用されているが、セラミックスは、熱伝導率および機械的強度は高いが、一般に熱膨張係数（α）の値が大きいうえ、その値を選択できる範囲が狭く、比重が大きく軽量化が困難であり、高硬度であるため加工性が悪く、さらに製造コストが高いという問題がある。
【０００３】
例えば、各種基板材として用いられているアルミナは、熱伝導率は比較的高いが、熱膨張係数が７８×10^{-7}／℃であり、ＬＳＩ素子の基板であるシリコン単結晶ウエハーの熱膨張係数、３５×10^{-7}／℃と大きく異なる。ＬＳＩ素子の高集積化、高速化が進むにつれて、ＬＳＩ素子を直接基板上にフリップチップ・はんだ接合（ベア・チップ実装）する方式が多用されるようになってきているが、この方式の場合、上述した熱膨張係数の大きな差があると、はんだ接合部に応力が発生し、接合信頼性を低下させる問題を生じる。そのため、アルミナに替わる基板材として窒化アルミニウム（ＡｌＮ）等の窒化物や炭化珪素（ＳｉＣ）等の炭化物の焼結体が期待されているが、窒化アルミニウムの熱膨張係数

は４５～５０×１０$^{-7}$／℃であり、炭化珪素の熱膨張係数は４１～４５×１０$^{-7}$／℃であって、アルミナと比較すればシリコン単結晶に近いが、同じ熱膨張係数は実現できず、また、これらの焼結体は高純度であるため、各種用途に応じて熱膨張係数を広範囲で変化させることができない。また、ＳｉＣ製の各種基板材の多くは電気抵抗率が約１０^{5}Ωｃｍ前後と半導体の範疇にあり、電気絶縁性に乏しい。また、窒化物の焼結体は、高温では、アルゴン、窒素などの非酸化性雰囲気中での使用に限定される。さらに、炭化物や窒化物は難焼結性であり、焼結体を得るにあたり、焼結前に冷間等方圧プレス（ＣＩＰ）や熱間等方圧プレス（ＨＩＰ）による成形を必要とし、さらに、焼結の際には高い焼結温度や雰囲気調整を必要とするため、製造コストが非常に高くなるという問題もある。

【０００４】

例えば、特開平９－２８６６６７号公報には、Ａｒガス雰囲気中において２１００℃の高温で焼成する炭化珪素質焼結体の製造方法が開示されている。また、特開平１－２４２４６９号公報には、ＣＩＰにより成形した成形体を窒素ガス雰囲気中で、１７００℃で焼結する窒化アルミニウム焼結体の製造方法が開示されている。この方法では焼結温度を下げるために、平均粒径１０～１００ｎｍの超微粉末を添加しているが、このような超微粉末は高価であり、やはり製造コストが高くなる。また、特開平９－２６８０６９号公報には、窒化ケイ素を主体とする焼結体からなる高熱伝導性材料およびその製造方法が開示されているが、この焼結体の成分の大半はSi_3N_4で占められており、熱膨張係数は２３～３２×１０$^{-7}$／℃と比較的低いものの、熱膨張係数を選択し得る範囲は狭い。さらに、焼成に二工程を要し焼成工程が複雑な上、特に第二焼成工程では、窒素中で２０００℃以上の高温による焼成を必要としている。

【０００５】

一方、ガラスセラミックスは、セラミックスに比べ、低い熱膨張係数を有するものがあり、比重も小さく軽量化が可能であるが、機械的強度がセラミックスと比較して小さいため、ノートパソコンなどモバイル用の基板材として使用する場合、外部からの衝撃による破損が懸念される。さらに熱伝導率が著しく小さいため、ＬＳＩ素子などから発生する熱を十分逃がすことができないという問題がある。

【０００６】

以上の理由から、セラミックスとガラスセラミックスの中間の性質をもち、かつ、広い数値範囲の熱膨張係数を選択することができる複合ガラスセラミックスが求められている。セラミックスだけの複合材では、正の熱膨張係数を有する物質と負の熱膨張係数を有する物質の複合化を試みた場合、結晶相間の熱膨張係数の差が大きいため熱変化が生じた場合、粒界から破損する可能性があるが、ガラスセラミックスをマトリックスとするガラスセラミックス複合材は、十分なガラスセラミック中のガラス相が一種のクッション材の役割を果たし、結晶相間の破損を防止でき、正と負の熱膨張係数を有する物質の複合化に好適である。

低熱膨張係数を有する結晶相としては、β－スポジュメン固溶体、コーディエライト、β－サイアロン、β－石英固溶体などが挙げられる。これらの結晶相のうちβ－スポジュメン固溶体、コーディエライトおよびβ－サイアロンは、熱膨張係数がそれぞれ、１０×１０$^{-7}$／℃、１８×１０$^{-7}$／℃および２５×１０$^{-7}$／℃であり、正の熱膨張係数を有するのに対し、β－石英固溶体は、負の熱膨張係数を有し、低い熱膨張係数を有する複合ガラスセラミックスを実現するには理想的な結晶相である。

【０００７】

ところが、β－石英固溶体は８００℃を超える高温で長時間保つと、β－スポジュメン固溶体に不可逆的に相転移するため、結晶相としてβ－石英固溶体を含有する複合ガラスセラミックスの焼結温度は、通常８００℃以下に限定される。しかし、複合ガラスセラミックスの焼結温度と使用温度の上限はほぼ等しいため、そのような低温度、例えば約８００℃で焼結した複合ガラスセラミックスの使用温度の上限は約８００℃であり、温度マージンをとると、せいぜい６００℃以下でしか使用できない。そこで使用温度の上限を高くするためには、β－石英固溶体からβ－スポジュメン固溶体への転移温度を高温側へシフト

させるか、あるいは相転移変化をなくす必要があり、８００℃以上の高温域で焼結しても主たる結晶相としてβ－石英固溶体が析出する複合ガラスセラミックスが提案されている。

【０００８】

例えば、特開昭６３－２９７２７８号公報は、ＳｉＣとガラスセラミックスとの複合化を実現しているが、同号公報の実施例にみられるように、固化条件が１０００℃では、基本マトリックス相がβ－クオーツ（β－石英）であるが、１３００℃では、基本マトリックス相がβ－スポドゥメン（β－スポジュメン）に変化してしまい、熱膨張係数が大きくなる。そのうえ、同号公報の実施例の合成物は、窒素ガス雰囲気中でホットプレスして製造されており、製造コストが非常に高い。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決するため、広い数値範囲で熱膨張係数および熱伝導率を調整可能であり、特に低い熱膨張係数および高い熱伝導率を選択することができ、耐熱衝撃性に優れ、比重が小さく、電気的に半導体ないし絶縁体の範疇に属し、機械的強度が高く、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材、セッター、熱応力緩和材や各種セラミックス容器として安定的に使用することができ、各種工業用材料として広範囲な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法を提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、TiO_2およびZrO_2を結晶核形成剤とする特定組成範囲のSiO_2－P_2O_5－Al_2O_3－Li_2O系の組成を有するアモルファス状態の原ガラス粉末および／または上記組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末と炭化物を含有するフィラーとの混合物は、意外にも、１３５０～１５００℃の高温で焼結熱処理しても、β－石英固溶体からβ－スポジュメン固溶体への相転移が生じず、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックスとＳｉＣやＴｉＣのような難焼結性の炭化物を含有するフィラーとを複合化した複合ガラスセラミックスが得られることを見出し本発明をなすに至った。

【００１１】

すなわち、前記目的を達成するための請求項１に記載の複合ガラスセラミックスは、重量％で、SiO_2 ５０～６２％、P_2O_5 ５～１０％、ただし、重量比でP_2O_5／SiO_2 ０．０８～０．２０、Al_2O_3 ２２～２６％、Li_2O ３～５％、ＭｇＯ ０．６～２％、ＺｎＯ ０．５～２％、ＣａＯ ０．３～４％、ＢａＯ ０．５～４％、TiO_2 １～４％、ZrO_2 １～４％、As_2O_3 ０～２％を含有する組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス４０～９５重量％と、炭化物を含有するフイラー５～６０重量％とを含有し、電気抵抗率が9.2×10^{4}～8.5×10^{13}Ωｃｍであることを特徴とする。

【００１２】

また、請求項２に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項１に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、前記炭化物がＳｉＣおよびＴｉＣの中から選ばれた１種または２種であることを特徴とする。

【００１３】

また、請求項３に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項１または２に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、前記ガラスセラミックスと前記フィラーとの総重量、１００重量％に対して、Y_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2およびＭｇＯの中から選ばれた、少なくとも１種の焼結助剤を重量％で、０～３％含有することを特徴とする。

【００１４】

また、請求項４に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項１～３のいずれかに記載の複

合ガラスセラミックスにおいて、５０℃～６００℃の温度範囲における熱膨張係数（α）が３～５０×１０$^{-7}$／℃であることを特徴とする。

【００１５】

また、請求項５に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、重量％で、SiO_2 ５０～６２％、P_2O_5 ５～１０％、ただし、重量比でP_2O_5／SiO_2 ０．０８～０．２０、Al_2O_3 ２２～２６％、Li_2O ３～５％、ＭｇＯ ０．６～２％、ＺｎＯ ０．５～２％、ＣａＯ ０．３～４％、ＢａＯ ０．５～４％、TiO_2 １～４％、ZrO_2 １～４％、As_2O_3 ０～２％を含有する組成を有する原ガラス粉末および／または重量％で、SiO_2 ５０～６２％、P_2O_5 ５～１０％、ただし、重量比でP_2O_5／SiO_2 ０．０８～０．２０、Al_2O_3 ２２～２６％、Li_2O ３～５％、ＭｇＯ ０．６～２％、ＺｎＯ ０．５～２％、ＣａＯ ０．３～４％、ＢａＯ ０．５～４％、TiO_2 １～４％、ZrO_2 １～４％、As_2O_3 ０～２％を含有する組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末４０～９５重量％と、炭化物を含有するフィラー５～６０重量％とを混合し、得られた混合物を１３５０～１５００℃の焼結熱処理温度で焼結熱処理することを特徴とする。

【００１６】

また、請求項６に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項５に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記母材粉末および前記フィラーの総重量、１００重量％に対して、Y_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2およびＭｇＯの中から選ばれた少なくとも１種の焼結助剤を重量％で、０～３％添加、混合し、得られた混合物を焼結熱処理することを特徴とする。

【００１７】

また、請求項７に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項５または６に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記母材粉末中における粒径が５μｍ以下の微粉末の含有量が２０体積％未満であることを特徴とする。

【００１８】

また、請求項８に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項５～７のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記母材粉末の平均粒径が５０μｍ以下、その最大粒径が２００μｍ以下であり、前記フィラーの平均径が前記母材粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする。なお、本発明における平均粒径は、光回折・散乱法により測定した平均粒径（重量基準）である。

【００１９】

また、請求項９に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項５～８のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記焼結熱処理温度まで１００℃／ｈ以上の昇温速度で昇温した後、焼結熱処理することを特徴とする。

【００２０】

【発明の実施の形態】

本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスは、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するが、ここで、上記β－石英固溶体は、β－石英およびこれに極似の構造を有するβ－ユークリプタイト〔$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$（ただし$Li_2O$の一部はＭｇＯおよびＺｎＯと置換可能）〕の総称である。また、本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックス中には、上記結晶相の他にフィラーの結晶相およびフィラーと、原ガラス粉末および／またはガラスセラミックス粉末との反応により生成する結晶相が析出していること、さらに、フィラーがエネルギー散逸源として複合化されているため、本発明の複合ガラスセラミックスは、ガラスセラミックス単体と比べて機械的強度および耐熱衝撃性が優れており、以下のような諸物性を有している。

【００２１】

熱膨張係数（α）；３～５０×１０$^{-7}$／℃、

ヤング率；１００ＧＰａ以上、

曲げ強度；１５０ＭＰａ以上、
熱伝導率；１～１５Ｗ／ｍＫ、
比重；３．２以下、
電気抵抗率；10^{0}～10^{15}Ωｃｍ。

【００２２】
また、本発明の複合ガラスセラミックスは、９００～１１００℃に加熱した状態から水中へキャストしても、クラックや破損が生じることがなく、耐熱衝撃性が優れており、また、ガラスセラミックスの組成、フィラーの種類とその含有量、焼結熱処理温度および昇温速度を適宜選択して、複合ガラスセラミックスのマトリックス中に析出する結晶相の種類や析出量を制御することにより、広範な用途に応じて、上記諸物性、すなわち、熱膨張係数、熱伝導率、ヤング率、曲げ強度、比重および電気抵抗率を変化させることができる。また、従来の複合ガラスセラミックスは、白色もしくは白色に近い色のものが多く、レーザー加工に用いるレーザー光をほとんど吸収しないため、レーザー加工する場合、上記諸物性に悪影響を及ぼすおそれのある遷移金属等の着色成分を添加する必要があるが、本発明の複合ガラスセラミックスは、灰色ないし黒色であり、レーザー光をよく吸収するという特性も有している。

【００２３】
次に、本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスおよびその母材粉末である原ガラス粉末および／またはガラスセラミックス粉末の組成を上述した範囲に限定した理由を述べる。
SiO_2成分は、β－石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分であるが、その量が５０％未満の場合には、得られるガラスセラミックスの結晶粒径が粗大化し、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。また、６２％を超えると原ガラスの溶融清澄が困難になる。SiO_2成分の量の好ましい範囲は５０～６０％であり、特に好ましい範囲は５３～５７％である。

【００２４】
P_2O_5成分はSiO_2成分と共存させることにより原ガラスの溶融性を向上させ、原ガラスの清澄を容易にする効果を有するが、その量が５％未満の場合には上記効果が得られず、また１０％を超えるとガラスセラミックスの結晶粒径が粗大化し、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。P_2O_5成分の量の好ましい範囲は６～１０％であり、特に好ましい範囲は７～９％である。さらに上記効果を著しく向上させるために、後述のLi_2O＋ＭｇＯ＋ＺｎＯおよびＣａＯ＋ＢａＯ成分との共存下において、SiO_2成分に対する　P_2O_5成分の重量比を０．０８～０．２０の範囲内とするのが良く、特に好ましい範囲は０．１３～０．１７である。

【００２５】
Al_2O_3成分は、β－石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分であるが、その量が２２％未満では原ガラスの溶融が困難になるとともに、原ガラスの耐失透性が悪化する。また、２６％を超えると、やはり、原ガラスの溶融が困難となり、かつ、耐失透性が悪化する。Al_2O_3成分の量の特に好ましい範囲は２３～２５％である。

【００２６】
Li_2O、ＭｇＯおよびＺｎＯの三成分はβ－石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分である。これらの３成分は上記SiO_2成分に対するP_2O_5成分の限定された重量比と相まって、原ガラスの溶融性を向上させ、その清澄を容易にする効果を有するが、Li_2O成分は、その量が３％未満の場合には原ガラスの溶融性が悪化し、また所要量の微細な結晶が析出し難くなる。また５％を超えると上記効果が得られず、また結晶粒径が粗大となり、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。Li_2O成分の量の特に好ましい範囲は３．７～４．５％である。
ＭｇＯ成分は、その量が０．６％未満の場合には上記効果が得られず、原ガラスの溶融性が悪化する。また２％を超えると上記効果が得られず、所要の結晶相が析出し難くなる。ＭｇＯ成分の量の特に好ましい範囲は０．７～１．４％である。

ＺｎＯ成分は、その量が０．５％未満の場合には前記効果が得られず、原ガラスの溶融性が悪化する。また２％を超えると上記効果が得られず、原ガラスの耐失透性が悪化し、また所要の結晶相が析出し難くなる。ＺｎＯ成分の量の特に好ましい範囲は０．５～１．５％である。さらに前記効果を著しく向上させるためには、Li_2O＋ＭｇＯ＋ＺｎＯの３成分の合計量を４．６～６．５％の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は５．０～６．０％である。

【００２７】

ＣａＯおよびＢａＯの二成分は、マトリックスを形成するガラスセラミックス中において、基本的に結晶相以外のガラス相として残存する成分であり、熱処理により析出する結晶相と残存するガラス相との比率を微調整する成分として重要である。ＣａＯ成分は、その量が０．３％未満では上記効果が得られず、また４％を超えるとやはり上記効果が得られず、原ガラスの耐失透性が悪化する。ＣａＯ成分の量の特に好ましい範囲は０．５～２．５％である。

ＢａＯ成分は、その量が０．５％未満では上記効果が得られず、また４％を超えると原ガラスの耐失透性および溶融性がともに悪化する。ＢａＯ成分の量の特に好ましい範囲は０．５～１．５％である。さらに上記効果を著しく向上させるためには、ＣａＯ＋ＢａＯの２成分の合計量を１～５％の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は１．５～２．５％である。

【００２８】

TiO_2およびZrO_2成分は、いずれも結晶核形成剤として不可欠であるが、これらの量がそれぞれ１％未満では所望の結晶を析出することができず、また、それぞれ４％を超えると原ガラスの耐失透性が悪化する。これら２成分の量の特に好ましい範囲は、TiO_2成分は１．５～３．０％であり、ZrO_2成分は１．０～２．５％である。またこれらTiO_2＋ZrO_2の２成分の合計量は２．５～５．０％の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は３．５～５．０％である。As_2O_3成分は、均質な原ガラスを得るため、原ガラス溶融の際の清澄剤として任意に添加し得るが、その量は２％以下で十分である。

【００２９】

なお、上記各成分の他に、本発明の複合ガラスセラミックスの所望の諸特性を損なわない範囲で、ＰｂＯ、ＳｒＯ、B_2O_3、F_2、La_2O_3、Bi_2O_3、WO_3、Gd_2O_3およびSnO_2成分の１種または２種以上を合計で２％まで、それぞれ添加することができる。

【００３０】

本発明の複合ガラスセラミックスは、上記組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス４０～９５重量％と、炭化物を含有するフィラー５～６０重量％とを含有するが、フィラーの量が６０％を超えると焼結性が悪くなり、緻密な複合ガラスセラミックスを得ることができなくなる。また、その量が５％未満では、焼結熱処理する際に、フィラー中の炭化物が酸化されて分解するため、ガラスセラミックスとフィラーとの複合効果が得られず、熱膨張係数、熱伝導率および曲げ強度等、本発明の複合ガラスセラミックスの所望の諸特性が得難くなる。

上記炭化物としては、公知の種々の炭化物を用いることができるが、ＳｉＣおよびＴｉＣの中から選ばれた１種または２種であることが、原料コスト等の点から好ましい。なお、ＳｉＣは、α型およびβ型のどちらの結晶系でも用いることができる。また、焼結を促進させるために、Y_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2およびＭｇＯの中から選ばれた少なくとも１種の焼結助剤を任意に添加することができるが、焼結促進効果を得るためには、上記焼結助剤の１種または２種以上の合計量は、ガラスセラミックスと前記フィラーとの総重量、１００重量％に対して３重量％までで充分である。

【００３１】

本発明の複合ガラスセラミックスを製造するにあたっては、母材粉末として、原ガラス粉末、ガラスセラミックス粉末または原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末からなる

混合粉末を用いるが、上記原ガラス粉末は、例えば、上述した組成となるように、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、ルツボ等に入れ、約１４００～１６００℃で約７～９時間溶融、攪拌、清澄した後、溶融ガラスを鋳型等にキャストして徐冷するか、または、ロール急冷法、水中投入法等により急冷して得た原ガラスをボールミル、遊星ボールミル、ローラミル等の公知の粉砕装置を用い、湿式法または乾式法等の公知の粉砕方法により粉砕して得ることができる。また、上記ガラスセラミックス粉末は、上述の方法により得られた原ガラス粉末を７５０～８００℃で熱処理して、結晶化することにより得ることができる。また、原ガラスを粉末にする前に、７５０～８００℃で熱処理して、結晶化することにより得たガラスセラミックスを上述した公知の粉砕装置および粉砕方法により粉砕することによっても得ることができる。

また、上記原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末からなる混合粉末は、上述した方法により得られる原ガラス粉末とガラスセラミックス粉末とを混合して得ることができる。また、原ガラスを７５０～８００℃で熱処理して、アモルファス状態のガラス相と結晶相が共有する半結晶化状態にした後、上述した公知の粉砕装置および粉砕方法により粉砕することによっても得ることができる。

【００３２】

本発明の複合ガラスセラミックスは、上述した方法等により得られる、上記組成を有するアモルファス状態の原ガラス粉末および／または上記組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末４０～９５重量％と、炭化物を含有するフィラー５～６０重量％とを混合し、または、上記母材粉末およびフィラーに、必要に応じて任意に焼結助剤を添加、混合し、得られた混合物を、例えば、一軸加圧成形等により圧粉体とし、この圧粉体をアルミナ製等の耐熱性を有する容器等に収容して、好ましくは、ＳｉＣ、ＴｉＣのような非酸化物粉体で埋め、さらに好ましくは容器等を蓋等により密閉し、大気中または非酸化雰囲気中において、１３５０～１５００℃で焼結熱処理することにより得ることができる。

【００３３】

焼結熱処理温度が１３５０℃未満では、上記母材粉末が軟化しにくくなることにより、複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスと上記フィラーとの融着性が悪くなって、緻密な複合ガラスセラミックスが得難くなるうえ、β－石英固溶体以外の結晶が成長しやすくなり、熱膨張係数、機械的強度等の諸物性に悪影響を及ぼす。また、１５００℃を超えると、複合ガラスセラミックス中に気孔（ポア）が生じやすくなることに加えて、β－石英固溶体からβ－スポジュメン固溶体への相転移を生じ、β－石英固溶体結晶相が得難くなる。

【００３４】

また、上記母材粉末中における５μｍ以下の微粉末の含有量が２０体積％以上であると、焼結熱処理する際、上記微粉末が早期昇温段階で融解することにより、フィラー中の炭化物、特にＴｉＣが分解して、多量のＣＯｘが発生し、焼結体に多くのポアやクラックが生じることがあるので、上記微粉末の含有量は、２０体積％未満であることが好ましい。また、上記母材粉末の平均粒径が５０μｍを超え、かつ、その最大粒径が２００μｍを超えると焼結熱処理に要する温度が高くなるうえ、得られる複合ガラスセラミックスの均質性、緻密性も悪化しやすいので、上記母材粉末の平均粒径は、５０μｍ以下であり、かつ、その最大粒径が２００μｍ以下であることが望ましく、特に緻密な複合ガラスセラミックスを得るには、平均粒径が１０～１５μｍの範囲内であり、かつ、なるべく粒度分布がシャープであることが望ましい。

【００３５】

また、炭化物を含有するフィラーの平均径は、上記母材粉末の平均粒径よりも小さく、特に、１～１０μｍであることが望ましいフィラーの平均径が１０μｍよりも大きくなると、母材粉末とフィラーとの混合物の焼結性が悪くなるので好ましくなく、また、フィラーの平均径が１μｍ未満になると、難焼結性である炭化物の比表面積が増大するため、焼結熱処理が困難になり、複合ガラスセラミックスの緻密性が劣化する。

なお、ＳｉＣ、ＴｉＣ等のフィラーは、粒状、円板状、笠状、アスペクト比が約１０～２５０のウイスカー状形状等のものがあるが、ここで、上記フィラーの平均径は、粒状の場合、粒の直径の平均、円板状および笠状の場合、外径の平均、ウイスカー状の場合、端面の直径を示す。

【００３６】

また、母材粉末とフィラーとの混合物、または、上記母材粉末および上記フィラーに加えて、必要に応じて任意に焼結助剤を添加、混合した混合物を、焼結熱処理温度まで加熱、昇温する際の昇温速度は、１００℃／ｈｒ（時間）以上であることが好ましく、１２０～８００℃／ｈｒの範囲内であることが特に好ましい。昇温速度が１００℃／ｈｒ未満の場合、ガラス相およびガラスセラミックス相が昇温中の早期段階で融解して、炭化物、特にＴｉＣの分解をもたらし、複合ガラスセラミックスが多孔質となり、クラックが発生することがある。また、昇温速度が８００℃／ｈｒを超えると、昇温中に、所望形状のに成形した混合物中にひずみが生じて割れたり、また、母材粉末が急激に軟化し、成形した混合物が変形したりするので好ましくない。

【００３７】

以上、述べたとおり本発明の複合ガラスセラミックスは、母材粉末と、フィラーとを混合し、得られた混合物を焼結熱処理することにより得られるが、さらに、上記混合物に、ポリビニルアルコール、ステアリン酸、ポリエチレングリコール等、公知の有機物を、成形時のバインダーとして添加、混合することもできる。特に、上記混合物を所望形状に加圧成形した後に焼結熱処理する場合や、寸法の大きな上記混合物を焼結熱処理する場合には、有機バインダーを混合することが望ましく、例えば、上記母材粉末およびフィラーの総重量、１００重量％に対し、１～２０重量％程度の濃度のポリビニルアルコール等、有機バインダー水溶液５～１５重量％を加えることができる。

【００３８】

【実施例】

次に本発明の複合ガラスセラミックスの実施例について説明する。表１および表２に示す実施例Ｎｏ．１～Ｎｏ．３、Ｎｏ．５～Ｎｏ．７および比較例Ｎｏ．Ａでは、重量％で、SiO_2 ５５．０％、P_2O_5 ８．０％、Al_2O_3 ２４．０％、Li_2O ４．０％、ＭｇＯ １．０％、ＺｎＯ ０．５％、ＣａＯ１．０％、ＢａＯ １．０％、TiO_2 ２．５％、ZrO_2 ２．０％、As_2O_3 １．０％の組成となるように、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、白金ルツボ等に入れ、１５００℃で８時間溶融、攪拌、清澄した後、溶融ガラスを水中へキャストして急冷して得た原ガラスをアルミナ製のスタンプミルで粉砕し、得られた粗砕粉末をアルミナ製の遊星ボールミルで粉砕した後、さらにアルミナ製のローラミルで粉砕し、粒径が５μｍ以下の微粉末の含有量が２０体積％以上であり、平均粒径が１２～１３μｍで、最大粒径が１２０μｍ以下の原ガラス粉末を得た。さらに、原ガラス粉末をサイクロンで分粒し、微粉末を除外して、原ガラス粉末中の粒径が５μｍ以下の微粉末の含有量を２０体積％未満とした。

【００３９】

また、表１および表２に示す実施例Ｎｏ．４～Ｎｏ．７および比較例Ｎｏ．Ｂでは、上記組成と同一の組成であり、上記方法と同じ方法で得られた溶融ガラスを鋳型にキャストして成形し、得られたガラス成形体を、６８０℃で５時間保温して核形成し、ついで、８００℃で５時間保温して結晶化し、徐冷して得られたガラスセラミックスを上記方法と同じ方法で、平均粒径が１２～１３μｍ、最大粒径が１２０μｍ以下、粒径が５μｍ以下の微粉末の含有量が２０体積％未満のガラスセラミックス粉末とした。なお、ここで、粒径が５μｍ以下の微粉末の含有量については、０．５％ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を分散媒として、レーザー光散乱・回折式粒度分布測定装置ＬＳ１００Ｑ（コールター株式会社製）を用いて、上記原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末の体積基準の粒度分布を測定し、粒径が５μｍ以下の微粉末の体積％が２０％未満であることを確認した。

【００４０】

以上のようにして得られた原ガラス粉末および／またはガラスセラミックス粉末からなる

母材粉末と、平均径が１～１０μｍのフィラーとを、表１および表２に示した割合となるように秤量し、さらに、母材粉末およびフィラーの総重量、１００％に対して、焼結助剤を表１に示す割合で添加し、アルミナ製のボールミルに入れて混合し、混合物を得た。本発明において、以上述べた粉砕および混合工程では、湿式および乾式のいずれの方法も採用できるが、本実施例では、乾式法により粉砕、混合を行った。なお、表１中の比較例Ｎｏ．Ｂは、ガラスセラミックス粉末のみで、フィラーを添加しなかった。

【００４１】

ついで、得られた混合物１００重量％（比較例Ｎｏ．Ｂについては、ガラスセラミックス粉末１００重量％）に対して、濃度２重量％のポリビニルアルコール水溶液１０重量％をバインダーとして加え、十分馴染ませ濡れ性を高めた後、金型に入れて一軸加圧成形し圧粉体を得た。つぎに、この圧粉体をアルミナ製容器に入れ、ＳｉＣ粉末で圧粉体を埋め、さらに容器に蓋をして密閉状態にし、この密閉容器を温度分布のよい電気炉に入れて加熱し、表３に示すように、室温から各焼結熱処理温度まで一定の昇温速度で、昇温し、、各焼結熱処理温度で所定時間、保温し、焼結熱処理した後、－２００℃／ｈｒの速度で室温まで降温して、実施例Ｎｏ．１～Ｎｏ．７および比較例Ｎｏ．Ａの複合ガラスセラミックスならびに比較例Ｎｏ．Ｂのガラスセラミックスを作製した。

【００４２】

以上のようにして作製した表１および表２の各実施例および比較例の、温度範囲５０～６００℃における熱膨張係数（α）、ヤング率（ＧＰａ）、曲げ強度（ＭＰａ）、熱伝導率（Ｗ／ｍＫ）、耐熱衝撃性（℃）、比重、電気抵抗値（Ωｃｍ）および主結晶相を表４および表５に示す。なお、ここで、上記曲げ強度は常温にて４点荷重方式によって測定した値である。また、上記主結晶相は、表１および表２の各試料をＸ線回折法により分析して、同定した結果である。

【００４３】

【表１】

（重量％）

No.			実施例 1	2	3	4	5
母材粉末	原ガラス粉末		60	50	70		30
	ガラス セラミックス粉末					40	30
フィラー	ＳｉＣ	粒状	40	25			30
		板状				25	
		ウィスカー			30	5	10
	ＴｉＣ	粒状		25		30	
焼結助剤	Y_2O_3		1	2			1
	Al_2O_3					1	1
	ＭｇＯ				1	0.5	1

【００４４】

【表２】

(重量%)

No.			実施例		比較例		参考例
			6	7	A	B	
母材粉末	原ガラス粉末		50	20	50		10
	ガラス セラミックス粉末		30	20		100	40
フィラー	ＳｉＣ	粒状	5	10			
		板状		10			
		ウィスカー	15	10			
	ＴｉＣ	粒状		10			50
		板状		10			
		ウィスカー		10			
	Al_2O_3	粒状			50		
焼結助剤	Y_2O_3		0.5				1.5
	ZrO_2		0.5				
	ＭｇＯ						0.5

【００４５】
【表３】

No.	昇温速度 (℃／ｈｒ)	焼結熱処理温度 (℃)	焼結熱処理時間 (ｈｒ)
1	150	1400	5
2	300	1370	4.5
3	180	1480	3
4	250	1450	6
5	150	1420	5
6	250	1500	3
7	300	1350	1
A	200	1350	5
B	200	1000	2

【００４６】
【表４】

No.	実施例				
	1	2	3	4	5
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}$／℃)	35	38	25	42	14
ヤング率 (GPa)	150	188	138	185	160
曲げ強度 (MPa)	162	196	260	170	178
熱伝導率 (W／mK)	11.6	9.4	4.4	6.8	6.6
耐熱衝撃性 (℃)	1100	900	1100	1000	1100
比重	2.63	2.85	2.23	3.05	2.45
電気抵抗値 (Ωcm)	8.5×10^{13}	3.6×10^{6}	5.2×10^{8}	5.5×10^{5}	6.7×10^{12}
主結晶相	SiC、β－石英固溶体	SiC、TiC、β－石英固溶体	SiC、β－石英固溶体	SiC、TiC、β－石英固溶体	SiC、β－石英固溶体

【００４７】
【表５】

No.	実施例		比較例	参考例
	6	7	B	
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}$／℃)	5	40	2	48
ヤング率 (GPa)	122	177	85	195
曲げ強度 (MPa)	152	175	135	215
熱伝導率 (W／mK)	2.8	3.8	1.7	10.3
耐熱衝撃性 (℃)	900	1000	600	1100
比重	2.70	2.65	2.60	3.15.
電気抵抗値 (Ωcm)	2.0×10^{11}	9.2×10^{4}	4.2×10^{12}	1.6×10^{1}
主結晶相	TiC、β－石英固溶体	SiC、TiC、β－石英固溶体	β－石英固溶体	TiC、β－石英固溶体

【００４８】
表４および表５に示すとおり、本発明の実施例の複合ガラスセラミックスは、６０～３

００℃の温度範囲における熱膨張係数（α）が５～４８×１０$^{-7}$／℃の範囲であり、熱膨張係数（α）を広い範囲で選択することができ、実施例Ｎｏ．６が示すように極めて低い熱膨張係数や、実施例Ｎｏ．１が示すように、シリコン単結晶と同等の熱膨張係数を選択することができる。また、本発明の実施例の複合ガラスセラミックスは、ヤング率（ＧＰａ）が１２２～１９５、曲げ強度（ＭＰａ）が１５２～２６０であり、ガラスセラミックスである比較例Ｎｏ．Ｂと比べて機械的強度が優れており、熱伝導率（Ｗ／ｍＫ）が２．８～１１．６であり、比較例Ｎｏ．Ｂより高い熱伝導率を有し、耐熱衝撃性も優れている。また、１．６×１０^{1}～８．５×１０^{13}の範囲の電気抵抗値（Ωｃｍ）を有しており、半導体から絶縁体の範疇に属する広い数値範囲の電気抵抗値を選択できることが分かる。また、表１および表２の実施例Ｎｏ．１～Ｎｏ．７および比較例Ｎｏ．Ｂの各試料を平面研磨し、電子顕微鏡で研磨面を観察したところ、いずれの実施例も、ポアの直径は大きくても１０μｍ程度であり、大半は、１～５μｍであり、ポアの数も少なく、特に、実施例Ｎｏ．１、２および４の試料は、ガラスセラミックス単体である比較例Ｎｏ．Ｂと同様に、ポアがほとんど見られなかった。一方、比較例Ｎｏ．Ａの試料は、ポアやクラックが大量に発生し、焼結体を得ることができず、上述した諸物性値の測定およびポアの評価を行うことができなかった。

【００４９】

【発明の効果】

以上述べたとおり、本発明の複合ガラスセラミックスは、TiO_2およびZrO_2を核形成剤とする限定された組成範囲のSiO_2－P_2O_5－Al_2O_3－Li_2O系の組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックスと、炭化物を含有するフィラーとを含有する複合ガラスセラミックスであるから、結晶相としてβ－石英固溶体を含有する従来の複合ガラスセラミックスよりも一段と高い広い数値範囲で熱膨張係数および熱伝導率を調整可能であり、特に低い熱膨張係数および高い熱伝導率を選択することができ、耐熱衝撃性に優れ、比重が小さく、電気的に半導体ないし絶縁体の範疇に属し、機械的強度が高く、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材、セッター、熱応力緩和材や各種セラミックス容器等の各種工業用材料として広範囲な用途に使用できる。また、本発明の複合ガラスセラミックスは、灰色ないし黒色であり、レーザー光を吸収するため、レーザー光による微細加工に適している。さらに、半導体の範疇に属する電気抵抗値を有する本発明の複合ガラスセラミックスは、プラズマ放電加工にも好適であり、加工性に優れている。

また、本発明の複合ガラスセラミックスの製造方法は、上記組成を有する原ガラス粉末および／または上記組成を有し、結晶相としてβ－石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末と、炭化物を含有するフィラーとを混合し、得られた混合物を１３５０～１５００℃で焼結熱処理する方法であるから、炭化物を含有する複合ガラスセラミックスの従来の製造方法と比べて、焼結熱処理温度が一段と低く、さらに大気中で、常圧でも焼結熱処理できるため、製造コストを大幅に下げることができる。また、結晶相としてβ－石英固溶体を含有する複合ガラスセラミックスの従来の製造方法と比べて、焼結熱処理温度が高いため、本発明の製造方法により得られれる複合ガラスセラミックスは、約９００～１１００℃の高温域でも使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５１－０６２３９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１３３７８３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B 35/00-35/22