(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-260754
(P2010-260754A)
(43)公開日　平成22年11月18日(2010.11.18)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C04B 35/565	(2006.01)	C04B	35/56	101H	4G001
H01L 21/683	(2006.01)	H01L	21/68	N	5F031

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2009-111679 (P2009-111679)
(22)出願日　平成21年5月1日 (2009.5.1)

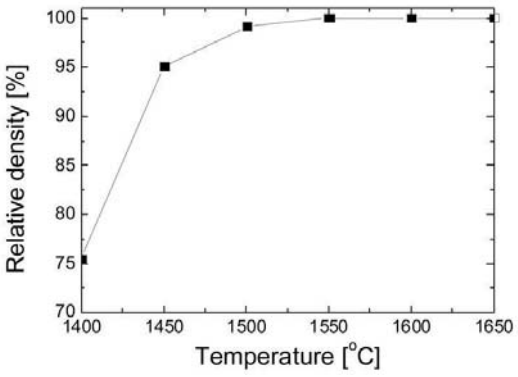
特許法第３０条第１項適用申請有り　平成２０年１１月１２日 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences主催の「The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications」において文書をもって発表

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　西村　聡之
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　李　鎮石
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　田中　英彦
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　李　世勲
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化ケイ素焼結体とその製造方法

(57)【要約】

【課題】
$Al_8B_4C_7$焼結助剤は低温焼結の点から優れた焼結助剤であるが、炭化ケイ素焼結体の塑性加工を考慮した場合、１７５０℃よりも低温で高密度焼結体を得られる焼結技術の開発が必要であった。
【解決手段】
Al_4SiC_4化合物を焼結助剤とすることにより、14.5×10^{2}℃以上の温度で焼結することにより、高密度の焼結体を作製することができた。また、この焼結体を高温で圧縮変形したところ、初期ひずみ速度1×10^{-4}毎秒、15.0×10^{2}℃で良好な塑性変形することを確認した。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
焼結助剤として、Ａｌ、Ｓｉ、及びＣを含有する粉末を用いて焼成する炭化ケイ素焼結体であって、前記焼結助剤のＡｌ：Ｓｉ：Ｃの比率（モル比）が４：１：４であることを特徴とする炭化ケイ素焼結体。
【請求項２】
請求項１に記載の炭化ケイ素焼結体において、前記焼結助剤がAl_4SiC_4化合物粉末を含有していることを特徴とする炭化ケイ素焼結体。
【請求項３】
請求項２に記載の炭化ケイ素焼結体において、焼成温度が14.5×10^2℃以上で焼結体の相対密度が９５％以上の炭化ケイ素焼結体。
【請求項４】
請求項３に記載の炭化ケイ素焼結体において、15.0×10^2℃以上16.5×10^2℃以下の温度で、ひずみ速度1×10^{-4}毎秒以上で、－０．５以上のひずみまで塑性変形することを特徴とする炭化ケイ素焼結体。
【請求項５】
焼結助剤として、Ａｌ、Ｓｉ、及びＣを含有する粉末を用いて焼成する炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、前記焼結助剤のＡｌ：Ｓｉ：Ｃの比率（モル比）が４：１：４であることを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。
【請求項６】
請求項５に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、前記焼結助剤がAl_4SiC_4化合物粉末を含有していることを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。
【請求項７】
請求項６に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、焼成温度が14.5×10^2℃以上であり、焼結体の相対密度が９５％以上であることを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、炭化ケイ素粉末を焼結した炭化ケイ素焼結体に関し、ウェハーステージ、静電チャック、ダミーウェハー等の半導体製造用装置用部品、機械加工用精密機械部品、耐化学腐食雰囲気メカニカルシール、原子炉用特殊部品等耐摩耗部品に利用されている炭化ケイ素（ＳｉＣ）焼結体およびその製造法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ＳｉＣ焼結体は高温構造材料や耐摩耗材料などとして多用されている。焼結方法には、再結晶法、反応焼結法、微粉末の液相焼結法と固相焼結法など多くがある。近年応用が拡大した半導体製造部品用ＳｉＣ焼結体は、上記の技術分野に挙げた焼結方法で最後者の固相焼結法によっている。
ＳｉＣ粉末の固相焼結法を初めて開発したのは米国ＧＥ社のＰｒｏｃｈａｚｋａで［非特許文献１］、それ以後、多くの研究と技術開発がなされ、現在のＳｉＣが工業材料として確立された。工業的に利用されている焼結法はＳｉＣ粉末に焼結助剤としてホウ素（Ｂ）と炭素（Ｃ）を加え、２１００℃前後で焼結するものである。一方、アルミニウム（Ａｌ）、ＢとＣ元素を加える方法も開発され、さらに、３元素から焼結中に$Al_8B_4C_7$化合物を生成させ、ＳｉＣの間に発生する液相を利用する方法が開発された［特許文献１］。これによれば、当初開発されたＢ－Ｃ焼結助剤を添加する方法より１７５０℃という低温で容易に焼結できるようになった。
炭化ケイ素焼結体は、硬度が高く靱性が低いため、切削加工が難しく、焼結体の塑性加工が可能であれば複雑形状部品を容易に作製できる。炭化ケイ素の塑性変形については１７００℃での変形が報告されているが［非特許文献２］、変形温度が高いと、変形中に粒

成長が起こり、変形が阻害される。また、変形用の治具は高温強度の点から、高荷重部には炭化ケイ素焼結体を用いることとなるため、１６００℃以下で良好な塑性変形能をもつことが望ましく、そのためには、粒子径の小さな焼結体を低温で焼結する必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明は、低温での高密度の焼結体を得ることができ、また、良好な塑性変形能をもつ焼結体とその製造方法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】

【０００４】

発明１の炭化ケイ素焼結体は、焼結助剤として、Ａｌ、Ｓｉ、及びＣを含有する粉末を用いて焼成する炭化ケイ素焼結体であって、前記焼結助剤のＡｌ：Ｓｉ：Ｃの比率（モル比）が４：１：４であることを特徴とする。

【０００５】

発明２の炭化ケイ素焼結体は、発明１の炭化ケイ素焼結体において、前記焼結助剤がAl_4SiC_4化合物粉末を含有していることを特徴とする

発明３の炭化ケイ素焼結体は、発明２の炭化ケイ素焼結体において、焼成温度が14.5×10^2℃以上で焼結体の相対密度が９５％以上であることを特徴とする。

発明４の炭化ケイ素焼結体は、発明３の炭化ケイ素焼結体において、15.0×10^2℃以上、16.5×10^2℃以下の温度で、ひずみ速度1×10^{-4}毎秒以上で、－０．５以上のひずみまで塑性変形することを特徴とする。

発明５の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、焼結助剤として、Ａｌ、Ｓｉ、及びＣを含有する粉末を用いて焼成する炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、前記焼結助剤のＡｌ：Ｓｉ：Ｃの比率（モル比）が４：１：４であることを特徴とする。

発明６の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、発明５に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、前記焼結助剤がAl_4SiC_4化合物粉末を含有していることを特徴とする。

発明７の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、発明６に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、焼成温度が14.5×10^2℃以上であり、焼結体の相対密度が９５％以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【０００６】

本発明者は、上記課題を解決するためＡｌ－Ｓｉ－Ｃ系化合物を添加して炭化ケイ素焼結体の焼結を精査した結果、Al_4SiC_4を添加し、放電プラズマ焼結法により焼結したところ、１４５０℃で、理論密度９５％程度以上の焼結体が得られることを発見した。焼結温度１５５０℃以上ではほぼ理論密度の焼結体が得られ、塑性加工の可能性を検討するため、この焼結体を圧縮により１５００℃で塑性変形したところ、1×10^{-4}毎秒のひずみ速度で変形した。

以上から、Al_4SiC_4を添加して低温で焼結したＳｉＣ焼結体、およびその焼結技術を完成した。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】実験番号１０１－１０９、２０１，２０２の加圧焼結時の焼結温度と焼結体密度の関係を示すグラフ。

【図２】実験番号１０７－１１１、２０３の放電プラズマ焼結時の焼結温度と焼結体密度の関係を示すグラフ。

【図３】実験番号１１３の圧縮変形時の応力とひずみの関係に及ぼす変形温度の影響を示すグラフ。

【図４】実験番号１１２の圧縮変形時の応力とひずみの関係におけるひずみ速度の影響を示すグラフ。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】
本発明において、焼結助剤としてあらかじめ合成したAl_4SiC_4を２～２０重量％、炭化ケイ素原料粉末に混合する。混合は、ボールミル、遊星ミル等で湿式により行うことで均一な混合が可能である。混合を終えた粉末は、十分乾燥する。十分緻密な焼結体を作製するためには最低２重量％の添加が必要であり、２０重量％を超えて添加すると、炭化ケイ素セラミックスとしての特性を発揮することが難しい。
【０００９】
乾燥した粉末を、カーボンダイスに入れ、１Ｐａ以下の真空中で、１４５０～１９００℃で、加圧焼結（Ｈｏｔ－ｐｒｅｓｓ，以下ＨＰと記す。）や放電プラズマ焼結（Ｓｐａｒｋ－Ｐｌａｓｍａ－Ｓｉｎｔｅｒｉｎｇ、以下ＳＰＳと記す。）を利用して焼結する。

【実施例１】
【００１０】
アルミニウム金属、金属シリコン、カーボンブラックを、モル比で４：１：４の割合で秤量し、エタノール中で１０分間、超音波分散した。これを真空乾燥器中で６０℃にて２４時間乾燥後、カーボンルツボに入れ、17.0×10^2℃で２時間アルゴン気流中で熱処理した。この操作により、単相のAl_4SiC_4が得られた。得られたAl_4SiC_4と高純度炭化ケイ素粉末を重量比で１：９の割合で混合し、エタノールを分散媒として、２４時間、遊星ミル混合した。これを真空乾燥器中で６０℃にて２４時間乾燥後、目開き１５０μｍのふるいにて篩分した。
【００１１】
この混合粉末をカーボンダイスに入れ、ホットプレス装置を用い、真空雰囲気（10^{-4}Ｔｏｒｒ以下、以下同じ）で、17.0×10^2℃で２時間焼成した。その結果、密度３．０８Ｍｇ／ｍ^3（理論密度９９％）のＳｉＣ焼結体が得られた。このときの加圧は６０ＭＰａであるが、使用するカーボンダイスの強度、ホットプレス装置の容量に制約がなければ、高いことが望ましい。（実験番号１０１）
実験番号１０１のホットプレス焼結の温度を18.0×10^2℃、19.0×10^2℃で焼結したところ、焼結体密度は３．０６Ｍｇ／ｍ^3、３．１０Ｍｇ／ｍ^{3}と緻密な焼結体が得られた。（実験番号１０２，１０３）
実験番号１０１～１０３の焼結は真空中で行ったが、雰囲気を大気圧のアルゴン（Ａｒ）とすると、焼結体密度は17.0×10^2℃で３．０２Ｍｇ／ｍ^3、18.0×10^2℃で３．０５Ｍｇ／ｍ^3、19.0×10^2℃で３．０８Ｍｇ／ｍ^{3}となり（実験番号１０４～１０６）、真空中の方が、高密度化には有効であった。ホットプレス焼結における、焼結温度と焼結体密度の関係、およびその焼結雰囲気依存性を図１に示す。
実験番号１０１～１０３では、ホットプレス法を用いて焼結を行ったが、放電プラズマ焼結装置を用いて高密度化を行うと、焼結温度14.5×10^2℃、焼結時間３０分で焼結体密度は２．９４Ｍｇ／ｍ^3（相対密度９５．０％）となった。放電プラズマ焼結の場合は、ホットプレス焼結の場合と比較すると低温で高密度の焼結体が得られているが、これは、放電プラズマ焼結の方が高圧で加圧していることが一因と考察される。放電プラズマ焼結においても加圧は高い方が高密度化に有利であるが、カーボンダイスの強度の点から、１２０ＭＰａがほぼ上限である。（実験番号１０７）
焼結温度を高くすると、焼結温度15.0×10^2℃では焼結体密度３．０７Ｍｇ／ｍ^3、焼結温度15.5×10^2℃では焼結体密度は３．１Ｍｇ／ｍ^{3}以上となった。（実験番号１０８～１１１）
放電プラズマ焼結における焼結温度と焼結体密度の関係を図２に示す。
表１に実験番号１０１～１１１の焼結条件と焼結体密度をまとめる。
実験番号１１３の焼結体から大きさ約２ｍｍ×２．５ｍｍ×５ｍｍの試験片を切り出し、高温測定用の材料試験機を用いて、アルゴン雰囲気中、圧縮試験を行った。初期ひずみ速度を1×10^{-4}毎秒としたとき、15.0×10^2℃の温度でひずみ量の絶対値が０．５以上の大きな塑性変形を示した。（図３）

同様の圧縮試験において、実験番号１１２の焼結体について、試験温度を１６．０×１０^{2}℃と一定とし、初期ひずみ速度を１×１０$^{-4}$毎秒、５×１０$^{-4}$毎秒と変形させたとき、ひずみ量の絶対値が０．５以上の大きな塑性変形を示した。（図４）

【００１２】

【表１】

実験番号	原料組成	焼結条件					焼結体				
		方法	温度	加圧	時間	雰囲気	密度	粒子径	圧縮試験結果		
	重量%		℃*	MPa	hre		Mg/m^3	μm	(1)*	(2)*	(3)*
101	90SiC+10ASC	HP	1700	60	2	真空	3.08				
102	90SiC+10ASC	HP	1800	60	2	真空	3.06				
103	90SiC+10ASC	HP	1900	60	2	真空	3.10				
104	90SiC+10ASC	HP	1700	60	2	Ar	3.02				
105	90SiC+10ASC	HP	1800	60	2	Ar	3.05				
106	90SiC+10ASC	HP	1900	60	2	Ar	3.08				
107	90SiC+10ASC	SPS	1450	120	1/2	真空	2.94				
108	90SiC+10ASC	SPS	1500	120	1/2	真空	3.07				
109	90SiC+10ASC	SPS	1550	120	1/2	真空	3.11				
110	90SiC+10ASC	SPS	1600	120	1/2	真空	3.11				
111	90SiC+10ASC	SPS	1650	120	1/2	真空	3.12				
112	90SiC+10ASC	SPS	1600	120	1/6	真空	3.04			−0.742	−0.784
113	80SiC+20ASC	SPS	1550	120	1/6	真空	3.03		−0.787	−0.779	−0.812
114	80SiC+20ASC	SPS	1525	120	1/2	真空	3.06			−0.769	−0.761
201	90SiC+10ASC	HP	1600	60	2	真空	2.24				
202	90SiC+10ASC	HP	1600	60	2	Ar	2.38				
203	90SiC+10ASC	SPS	1400	120	1/2	真空	2.33				
301	92SiC+8AC	HP	1700	60	2	真空	2.99				

℃*:50℃単位での測定データ

(1)*: 15.0×10^2℃で初期ひずみ速度を1×10^{-4}毎秒としたときのひずみ量

(2)*: 16.0×10^2℃で初期ひずみ速度を1×10^{-4}毎秒としたときのひずみ量

(3)*: 16.0×10^2℃で初期ひずみ速度を5×10^{-4}毎秒としたときのひずみ量

HP：ホットプレス

SPS：放電プラズマ焼結

ASC：Al_4SiC_4、AC：Al_4C_3

【実施例２】

【００１３】

アルミニウム金属、金属シリコン、カーボンブラックを、モル比で４：１：４の割合で秤量し、エタノール中で１０分間、超音波分散した。これを真空乾燥器中で６０℃にて２４時間乾燥後、カーボンルツボに入れ、１７．０×１０^{2}℃で２時間アルゴン気流中で熱処理した。この操作により、単相のAl_4SiC_4が得られた。得られたAl_4SiC_4と高純度炭化ケイ素粉末を重量比で１：９の割合で混合し、エタノールを分散媒として、２４時間、遊星ミル混合した。これを真空乾燥器中で６０℃にて２４時間乾燥後、目開き１５０μｍのふるいにて篩分した。

この混合粉末をカーボンダイスに入れ、ホットプレス装置を用い、真空雰囲気で、１６．０×１０^{2}℃で２時間焼成した。焼結体密度は２．２４Ｍｇ／ｍ^{3}（理論密度７２．４％）にとどまった（実験番号２０１）

実験番号２０１では真空中での焼結であったが、これをアルゴン雰囲気とした場合、焼結体密度は２．３８Ｍｇ／ｍ^{3}とわずかに高くなったが、相対密度は７６．９％と低い値であった。（実験番号２０２）

放電プラズマ焼結の場合は、焼結温度１４．０×１０^{2}℃のとき、焼結体密度は２．３３Ｍｇ／ｍ^{3}（相対密度７５．５％）と低い値にとどまった。（実験番号２０３）

実験番号１１０の焼結体から大きさ約２ｍｍ×２．５ｍｍ×５ｍｍの試験片を切り出し、高温測定用の材料試験機を用いて、アルゴン雰囲気中、圧縮試験を行った。初期ひずみ速度を１×１０$^{-5}$毎秒、５×１０$^{-5}$毎秒としたとき、１６．０×１０^{2}℃の温度でひずみ量の絶対値が０．５以上の大きな塑性変形を示した。（図４）

【比較例】

【００１４】

あらかじめ調製した炭化アルミニウム（Ａｌ$_{4}$Ｃ$_{3}$）を高純度炭化ケイ素粉末を重量比で０．８：９．２の割合で混合し、エタノールを分散媒として、２４時間、遊星ミル混合した。これを真空乾燥器中で６０℃にて２４時間乾燥後、目開き１５０μｍのふるいにて篩分した。

この混合粉末をカーボンダイスに入れ、ホットプレス装置を用い、真空雰囲気で、１７．０×１０^{2}℃で2時間焼成した（実験番号１０１と同条件）。焼結体密度は、実験番号１０１と比較すると、２．９９Ｍｇ／ｍ^{3}（理論密度９６．８％）にとどまった（実験番号３０１）。本実験に供した混合粉末のＡｌ含有量は５．９重量％で、これは実験番号１０１と同じであるが、Ａｌを実験番号１０１ではＡｌ$_{4}$ＳｉＣ$_{4}$で添加し、本実験ではＡｌ$_{4}$Ｃ$_{3}$として添加している点が異なる。実験番号１０１の方が高密度が得られていることから、Ａｌ$_{4}$ＳｉＣ$_{4}$としての添加が焼結助剤とし有効であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００１５】

本発明は半導体を製造する機械部品、例えばＩＣウェハーの加工ステージ部品、などに最適である。

現在この部品は金属やアルミナで作られているが、比剛性率（弾性率／密度）が高いものが求められている。ＳｉＣ焼結体は比剛性率が金属やアルミナより大きく、広く応用されることが期待できる。

塑性変形能を利用し、塑性加工を行うことができると、複雑形状部品を安価に作製することが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１６】

【特許文献１】特開２００５－３１４１５７

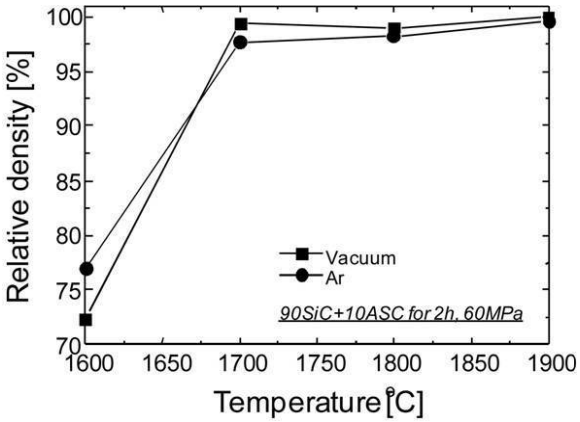
【非特許文献】

【００１７】

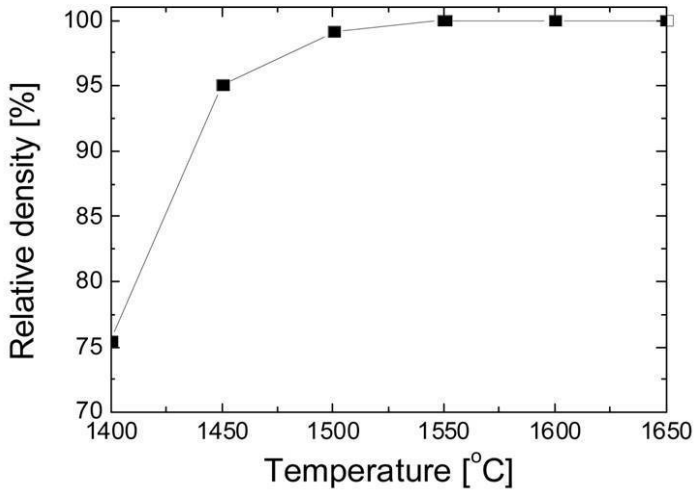
【非特許文献１】Ｂｕｌｌ．　Ａｍｅｒ．　Ｃｅｒａｍ．　Ｓｏｃ．，　５２号８８５－８９１ページ、１９７３年

【非特許文献２】Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　１１号　１６０１－１６０４ページ　１９９６年

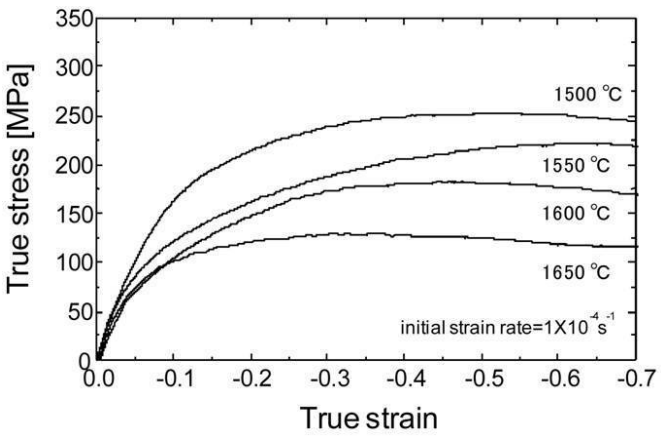
【図１】


Relative density [%]
Temperature [°C]
Vacuum
Ar
90SiC+10ASC for 2h, 60MPa

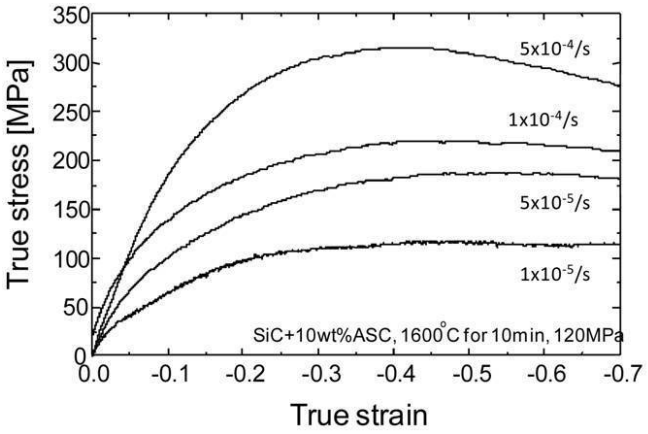
【図２】


Relative density [%]
Temperature [°C]

【図３】


True stress [MPa]
True strain
1500 °C
1550 °C
1600 °C
1650 °C
initial strain rate=1X10 -4 s -1

【図４】


True stress [MPa]
True strain
5x10-4/s
1x10-4/s
5x10-5/s
1x10-5/s
SiC+10wt%ASC, 1600°C for 10min, 120MPa
0
50
100
150
200
250
300
350
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7

フロントページの続き

(72)発明者　広崎　尚登
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考) 4G001 BA21 BA22 BB22 BC42 BC52 BC54 BC55 BD12 BD15 BD37
BD38 BE33
5F031 HA02