



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856518 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：112105214

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 14 日

(51)Int. Cl. : **B22F3/14 (2006.01)****B22F9/04 (2006.01)****C22C1/05 (2023.01)****C22C29/16 (2006.01)**

(30)優先權：2022/04/11 中國大陸

202210375546X

(71)申請人：大陸商中微半導體設備（上海）股份有限公司（中國大陸）ADVANCED MICRO-FABRICATION EQUIPMENT INC. CHINA (CN)

中國大陸

(72)發明人：陳星建 (CN)；陳煌琳 (CN)

(74)代理人：朱世仁

(56)參考文獻：

CN 112552052A

JP H4-128338A

US 4904411A

審查人員：呂振榮

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 15 頁

(54)名稱

陶瓷材料加工方法

(57)摘要

本發明公開了一種陶瓷材料加工方法，包括：浸漬：將陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷坯體的缺陷；交聯固化：使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。本發明獲得的陶瓷材料內部缺陷少、熱導率高、介電損耗低。

指定代表圖：

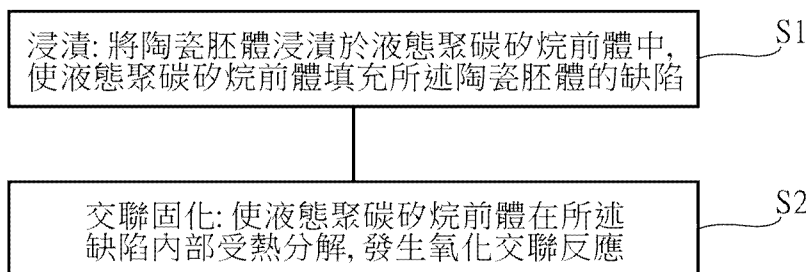


圖 3



I856518

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 陶瓷材料加工方法

【中文】

本發明公開了一種陶瓷材料加工方法，包括：浸漬：將陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷坯體的缺陷；交聯固化：使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。本發明獲得的陶瓷材料內部缺陷少、熱導率高、介電損耗低。

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 陶瓷材料加工方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及陶瓷材料領域，具體涉及一種陶瓷材料加工方法。

### 【先前技術】

【0002】 氮化鋁是一種結構穩定、具有六方相的共價鍵型化合物，熱導率高、絕緣電阻高、介電損耗低，具有優良的電學性能。氮化鋁單晶熱導率的理論值為 $319 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，但實際生產過程中，受材料純度、內部缺陷、晶粒取向和燒結工藝等因素影響，氮化鋁的熱導率低於理論值。

【0003】 現有技術為提高氮化鋁的熱導率，在燒結時加入含碳的助燒劑以降低燒結溫度、去除晶格缺陷，常用的多元複合燒結劑包括 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaC}_2$ 。但引入燒結劑會帶來其他問題：如圖1的掃描式電子顯微圖所示，為燒結前，氮化鋁陶瓷晶體中存在的孔隙；如圖2的掃描式電子顯微圖所示，含碳的助燒劑會填充在孔隙中，在燒結時由於高溫，孔隙快速封閉，使殘留的碳在陶瓷晶面或晶界處大量存在。這些微觀結構會影響氮化鋁的性能，其實際熱導率最高僅能達到約 $190 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，僅為理論值的0.6倍；而同時，由於陶瓷材料內部的缺陷的密度會在不同厚度、不同區域的差異，引起實際介電損耗，會在不同厚度方向、不同區域有從 $10^{-2}$ 到 $10^{-4}$  有近兩個數量級波動，進而造成陶瓷材料最主要的性質的不穩定。

**【發明內容】**

**【0004】** 本發明的目的是改善陶瓷燒結時容易出現的內部缺陷，獲得熱導率高、性質穩定均一、介電損耗低，高緻密度、低缺陷密度的陶瓷材料。

**【0005】** 為了達到上述目的，本發明提供了一種陶瓷材料加工方法，包括：

**【0006】** 浸漬：將陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷坯體的缺陷；

**【0007】** 交聯固化：使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

**【0008】** 可選地，所述缺陷為微孔隙和/或微裂紋，所述微孔隙和/或所述微裂紋的尺寸為0.1~5微米。

**【0009】** 可選地，使所述陶瓷坯體在液態聚碳矽烷前體中浸漬0.5h~20h。

**【0010】** 可選地，在25°C~60°C下，將所述陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中。

**【0011】** 可選地，在150°C~300°C下，將填充於所述陶瓷材料的缺陷內的液態聚碳矽烷前體交聯化。

**【0012】** 可選地，在所述交聯固化之後還包含步驟：在1000°C~1600°C下，燒結所述陶瓷坯體。

**【0013】** 可選地，所述浸漬和所述交聯固化步驟交替進行若干次，交聯固化後，檢測所述陶瓷材料的孔隙率，直至所述陶瓷材料的孔隙率不再變化。

**【0014】** 可選地，所述浸漬和所述交聯固化步驟交替進行5-10次。

**【0015】** 可選地，所述陶瓷材料包含氮化鋁、氧化鋁、碳化矽、氮化矽中的任意一種或幾種。

【0016】可選地，當所述陶瓷材料的內部和/或表面出現裂紋和/或孔隙中，還包含步驟：將所述陶瓷材料浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述裂紋和/或所述孔隙；使液態聚碳矽烷前體受熱分解，發生氧化交聯反應，以修復所述孔隙和/或所述裂紋。

【0017】可選地，所述陶瓷材料用於半導體領域的陶瓷裝配件或者陶瓷運動部件。

【0018】可選地，所述陶瓷材料用於等離子刻蝕腔室的零部件，所述零部件包含靜電夾盤、聚焦環、邊緣環、絕緣環、陶瓷窗、陶瓷板、內襯套、氣體噴嘴、氣體分配板、氣管法蘭、等離子體約束環、接地環、移動環中的至少一種。

【0019】本發明的有益效果為：

【0020】（1）採用液態聚碳矽烷在低溫下的陶瓷化，來改善氮化鋁陶瓷坯料在傳統製備的過程中易出現的內部缺陷（位錯、氣孔、雜質、點陣畸變）、改善了晶粒取向和對後續陶瓷坯料燒結工藝的影響，以及由於添加劑影響的氮化鋁材料的純度，從而製備出缺陷少的具有極高熱導率及低介電損耗的氮化鋁陶瓷。

【0021】（2）減少了含碳類的助燒劑的使用，避免了碳在陶瓷坯料燒結過程中由於氮化鋁的高熱導率，其氣孔通道快速封閉，造成在氮化鋁晶面、及晶界處殘留，從而影響最終燒結成型的陶瓷材料的力學、熱學、電學性能。

【0022】（3）本發明提供的方法還能用於修復燒結後的陶瓷材料中產生的缺陷。

## 【圖式簡單說明】

【0023】圖1為氮化鋁陶瓷晶體掃描式電子顯微鏡下的微觀結構圖。

圖2為使用含碳助燒劑後的陶瓷材料掃描式電子顯微鏡下的微觀結構圖。

圖3為本發明提供的一種陶瓷材料加工方法流程圖。

圖4為氮化鋁陶瓷微觀結構缺陷示意圖。

圖5為本發明提供的一種陶瓷材料加工方法流程圖。

圖6為本發明提供的另一種陶瓷材料加工方法流程圖。

圖7為使用本發明實施例1所述方法製備的陶瓷材料掃描式電子顯微鏡下的微觀結構圖。

#### 【實施方式】

【0024】下面將結合附圖對本發明的技術方案進行清楚、完整地描述，顯然，所描述的實施例是本發明一部分實施例，而不是全部的實施例。基於本發明中的實施例，本領域普通技術人員在沒有做出創造性勞動前提下所獲得的所有其他實施例，都屬本發明保護的範圍。

【0025】在本發明的描述中，需要說明的是，術語“上”“下”“左”“右”“垂直”“水平”“內”“外”等指示的方位或位置關係為基於附圖所示的方位或位置關係，僅是為了便於描述本發明和簡化描述，而不是指示或暗示所指的裝置或元件必須具有特定的方位、以特定的方位構造和操作，因此不能理解為對本發明的限制。此外，術語“第一”“第二”“第三”僅用於描述目的，而不能理解為指示或暗示相對重要性。

【0026】在本發明的描述中，需要說明的是，除非另有明確的規定和限定，術語“安裝”“相連”“連接”應做廣義理解，例如，可以是固定連接，也可以是可拆卸連接，或一體地連接；可以是機械連接；可以是直接相連，也

可以通過中間媒介間接相連，可以是兩個元件內部的連通。對於本領域的普通技術人員而言，可以具體情況理解上述術語在本發明中的具體含義。

**【0027】** 氮化鋁的微觀結構對其熱導率的影響很大。氮化鋁的熱傳導機理是聲子傳熱，其導熱性能受到晶體中的晶界、晶面、第二相、缺陷、電子及聲子本身對其散射控制的影響。氮化鋁的熱導率與聲子的平均自由行程成正比，平均自由行程越大，熱導率越高。從微觀結構看，聲子與聲子之間的相互作用、聲子與雜質或晶界缺陷的相互作用，均會引發散射，對聲子的平均自由行程產生影響，從而影響其熱導率。因此為了提高氮化鋁的熱導率，需要減少氮化鋁的晶體中的缺陷和雜質含量。

**【0028】** 本發明使用的液態聚碳矽烷前體是一種碳化矽陶瓷的先驅體，化學簡式 $[(\text{CH}_2\text{RSiH})_x(\text{CH}_2\text{R}'\text{SiH})_y(\text{CH}_2\text{R}''\text{SiH})_z]_n$ ，密度 $0.94\text{g/cm}^3$ ，複數粘度 $< 0.1\text{Pa}\cdot\text{S}$ ，數均分子量介於 $1000\pm 300\text{g/mol}$ 。在低溫乃至室溫下，該液態聚碳矽烷前體具有流動性，能夠進入晶體的空隙；且液態聚碳矽烷的熱分解溫度較低，加熱後，液態聚碳矽烷前體的高分子部分能夠分解揮發，交聯固化，在晶體的晶界、晶面處形成陶瓷化的碳化矽，以填充缺陷，由於相鄰的氮化鋁晶粒之間被陶瓷化的碳化矽填充，減少了氮化鋁晶粒之間的相互擠壓，進而使得因擠壓產生的位錯、晶格畸變減少，使材料中的晶體結構更加完美，晶粒分佈均勻，導熱率接近理想值，電學性能好。同時，液態聚碳矽烷前體避免了含金屬元素的添加劑的使用，燒結過程中不會形成著色金屬氧化物，減少陶瓷上可能出現的斑點等缺陷。此外，液態聚碳矽烷前體還能夠修復高溫燒結陶瓷坯體後所產生的裂紋或孔隙。

**【0029】** 如圖3所示，本發明提供的陶瓷材料加工方法包括：

**【0030】** S1，浸漬：將陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷坯體的缺陷；

【0031】可選地，如圖4所示，浸漬步驟中填充的所述缺陷為微孔隙5和/或微裂紋4，所述微孔隙5和/或微裂紋4的尺寸為0.1~5微米。

【0032】可選地，陶瓷材料包含氮化鋁、氧化鋁、碳化矽、氮化矽中的任意一種或幾種。

【0033】可選地，在25°C~60°C下，將所述陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中，浸漬時間為0.5h~20h，使液態聚碳矽烷前體充分進入陶瓷坯體的缺陷中。

【0034】S2，交聯固化：使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

【0035】可選地，在150°C~300°C下，將填充於所述陶瓷坯體的缺陷內的液態聚碳矽烷前體交聯化。由於低溫下的分解，陶瓷化的SiC可以佔據AlN晶粒之間間隙，從而使得不同AlN晶粒之間的擠壓變少，進而使得由於擠壓造成的點陣畸變7和位錯6減少。

【0036】在一些實施例中，上述浸漬步驟和交聯固化步驟交替進行5-10次，以確保陶瓷坯體的缺陷均被填充修復。在另一些實施例中，浸漬步驟和交聯固化步驟交替進行若干次，交聯固化後，檢測所述陶瓷坯體的孔隙率，直至所述陶瓷坯體的孔隙率不再變化。

【0037】如圖5所示，本發明提供的陶瓷材料加工方法還包括：

【0038】S3，燒結：在1000°C~1600°C下，燒結所述陶瓷坯體。

【0039】由於陶瓷坯體在製備過程中或者使用一段時間之後表面和/或內部可能產生的微裂紋和/或微孔隙，在所述陶瓷材料的表面和/或內部，如圖6所示，本發明提供的陶瓷材料加工方法還包括：

【0040】S4，修復：將所述陶瓷材料浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述裂紋和/或所述孔隙；使液態聚碳矽烷前體受熱分解，發生氧化交聯反應，以修復所述孔隙和/或所述裂紋。

【0041】 應當認識到，本發明提供的加工方法，不僅限於修復因高溫燒結產生於陶瓷坯體的表面和/或內部的裂紋和/或孔隙，還能夠修復任意陶瓷材料因各種原因在表面和/或內部的裂紋和/或孔隙。

【0042】 可選地，本發明提供的陶瓷材料用於半導體領域的陶瓷裝配件或者陶瓷運動部件，特別是等離子刻蝕腔室的零部件，所述零部件包含靜電夾盤、聚焦環、邊緣環、絕緣環、陶瓷窗、陶瓷板、內襯套、氣體噴嘴、氣體分配板、氣管法蘭、等離子體約束環、接地環、移動環中的至少一種。

#### 【0043】 實施例1

【0044】 S1，浸漬：將氮化鋁陶瓷坯體在25°C下，浸漬於液態聚碳矽烷前體0.5h，使液態聚碳矽烷前體填充氮化鋁陶瓷坯體的缺陷；

【0045】 S2，交聯固化：在150°C下，使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

【0046】 上述浸漬步驟和交聯固化步驟交替進行5次，以確保陶瓷坯體的缺陷均被填充修復。

【0047】 如圖7所示的陶瓷材料的掃描式電子顯微圖，由實施例1所述方法製備獲得的陶瓷材料，缺陷密度小、裂紋少。

#### 【0048】 實施例2

【0049】 S1，浸漬：將氮化鋁陶瓷坯體在室溫下浸漬於液態聚碳矽烷前體1h，使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷坯體的缺陷；

【0050】 S2，交聯固化：在300°C下，使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

【0051】 上述浸漬步驟和交聯固化步驟交替進行若干次，每次交聯固化後，檢測陶瓷坯體的孔隙率，直至陶瓷材料的孔隙率不再變化。

【0052】 S3，燒結：在1000°C下，燒結陶瓷坯體。

【0053】 由於S1和S2通過液態聚碳矽烷前體在燒結前對陶瓷坯體預處理，填充了陶瓷坯體中的缺陷，能夠有效抑制氫化鋁晶粒在燒結過程中長大，降低晶粒位錯的機率及晶格之間的點陣畸變，晶體結構完善。

【0054】 實施例3

【0055】 S1，浸漬：將氧化鋁陶瓷坯體在50°C下浸漬於液態聚碳矽烷前體0.5h，使液態聚碳矽烷前體填充所述氧化鋁陶瓷坯體的缺陷；

【0056】 S2，交聯固化：在200°C下，使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

【0057】 上述浸漬步驟和交聯固化步驟交替進行若干次，每次交聯固化後，檢測氧化鋁陶瓷坯體的孔隙率，直至陶瓷材料的孔隙率不再變化。

【0058】 S3，燒結：在1600°C下，燒結氧化鋁陶瓷坯體。

【0059】 S4，修復：將所述氧化鋁陶瓷材料浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述裂紋和/或所述孔隙；使液態聚碳矽烷前體受熱分解，發生氧化交聯反應，以修復所述孔隙和/或所述裂紋。

【0060】 當燒結溫度過高時，陶瓷坯體的表面和/或內部不可避免地因高溫燒結產生微米或納米級別的裂紋和/或孔隙。此時，繼續使用本發明提供的方法，將燒結後的陶瓷材料浸漬於液態聚碳矽烷前體中，再加熱使其氧化交聯，以修復所述孔隙和/或所述裂紋。

【0061】 實施例4

【0062】 S1，浸漬：將使用過一段時間，表面和/或內部存在裂紋和/或孔隙的氧化鈮陶瓷材料在30°C下浸漬於液態聚碳矽烷前體0.5h，使液態聚碳矽烷前體填充氧化鈮陶瓷材料的裂紋和/或孔隙；

【0063】 S2，交聯固化：在200°C下，使液態聚碳矽烷前體在裂紋和/或孔隙內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

【0064】可選地，本實施例4所修復的氧化鋇陶瓷材料，包括使用一段時間後的塗覆有氧化鋇的等離子刻蝕腔室的零部件，例如靜電夾盤、聚焦環、邊緣環、絕緣環、陶瓷窗、陶瓷板、內襯套、氣體噴嘴、氣體分配板、氣管法蘭、等離子體約束環、接地環、移動環中的至少一種。

【0065】綜上所述，本發明的加工方法在燒結前，通過將陶瓷坯體不斷浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充氮化鋁的空隙，再對陶瓷坯體加熱，使液態聚碳矽烷前體交聯固化，多次循環，從而有效降低氮化鋁陶瓷材料的內部缺陷，最終獲得熱學性能和電學性能好、晶體結構完美的陶瓷材料。

【0066】儘管本發明的內容已經通過上述優選實施例作了詳細介紹，但應當認識到上述的描述不應被認為是對本發明的限制。在本領域技術人員閱讀了上述內容後，對於本發明的多種修改和替代都將是顯而易見的。因此，本發明的保護範圍應由所附的申請專利範圍來限定。

#### 【符號說明】

【0067】1-晶界，2-晶界偏析，3-晶格缺陷，4-微裂紋，5-微孔隙，6-位錯，7-點陣畸變，8-固溶雜質。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種陶瓷材料加工方法，包括：

浸漬：將陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷坯體的缺陷，所述缺陷為微孔隙和/或微裂紋；

交聯固化：使液態聚碳矽烷前體在所述缺陷內部受熱分解，發生氧化交聯反應。

【請求項2】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，所述微孔隙和/或所述微裂紋的尺寸為0.1~5微米。

【請求項3】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，使所述陶瓷坯體在液態聚碳矽烷前體中浸漬0.5h~20h。

【請求項4】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，在25°C~60°C下，將所述陶瓷坯體浸漬於液態聚碳矽烷前體中。

【請求項5】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，在150°C~300°C下，將填充於所述陶瓷材料的缺陷內的液態聚碳矽烷前體交聯化。

【請求項6】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，在所述交聯固化之後還包含步驟：在1000°C~1600°C下，燒結所述陶瓷坯體。

【請求項7】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，所述浸漬和所述交聯固化步驟交替進行若干次，交聯固化後，檢測所述陶瓷材料的孔隙率，直至所述陶瓷材料的孔隙率不再變化。

【請求項8】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，所述浸漬和所述交聯固化步驟交替進行5-10次。

【請求項9】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，所述陶瓷材料包含氮化鋁、氧化鋁、碳化矽、氮化矽中的任意一種或幾種。

【請求項10】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，當所述陶瓷材料的內部和/或表面出現裂紋和/或孔隙中，還包含步驟：將所述陶瓷材料浸漬於液態聚碳矽烷前體中，使液態聚碳矽烷前體填充所述裂紋和/或所述孔隙；使液態聚碳矽烷前體受熱分解，發生氧化交聯反應，以修復所述孔隙和/或所述裂紋。

【請求項11】 如請求項1所述的陶瓷材料加工方法，其中，所述陶瓷材料用於半導體領域的陶瓷裝配件或者陶瓷運動部件。

【請求項12】 如請求項11所述的陶瓷材料加工方法，其中，所述陶瓷材料用於等離子刻蝕腔室的零部件，所述零部件包含靜電夾盤、聚焦環、邊緣環、絕緣環、陶瓷窗、陶瓷板、內襯套、氣體噴嘴、氣體分配板、氣管法蘭、等離子體約束環、接地環、移動環中的至少一種。

## 【發明圖式】

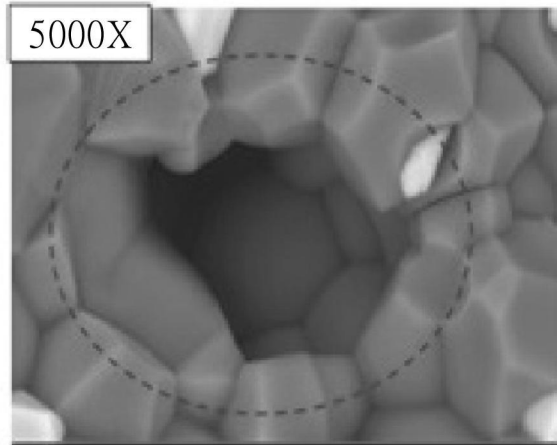


圖 1

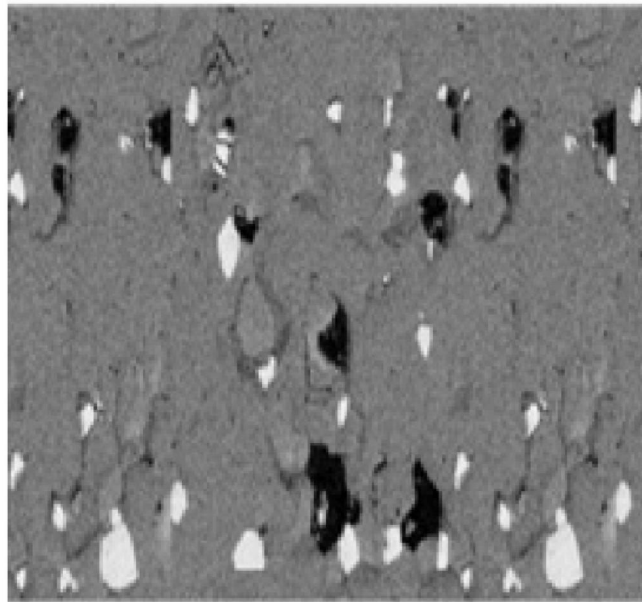


圖 2

浸漬: 將陶瓷胚體浸漬於液態聚碳矽烷前體中,  
使液態聚碳矽烷前體填充所述陶瓷胚體的缺陷

S1

交聯固化: 使液態聚碳矽烷前體在所述  
缺陷內部受熱分解, 發生氧化交聯反應

S2

圖 3

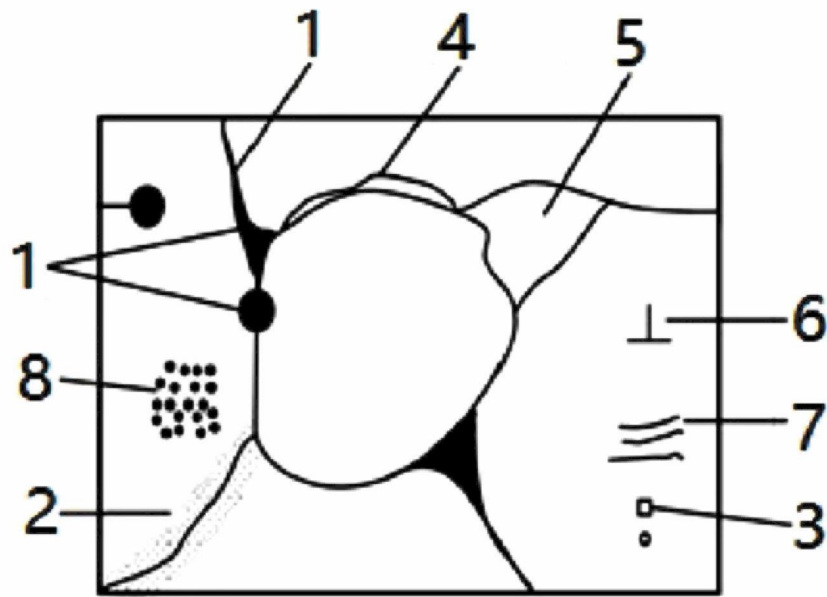


圖 4

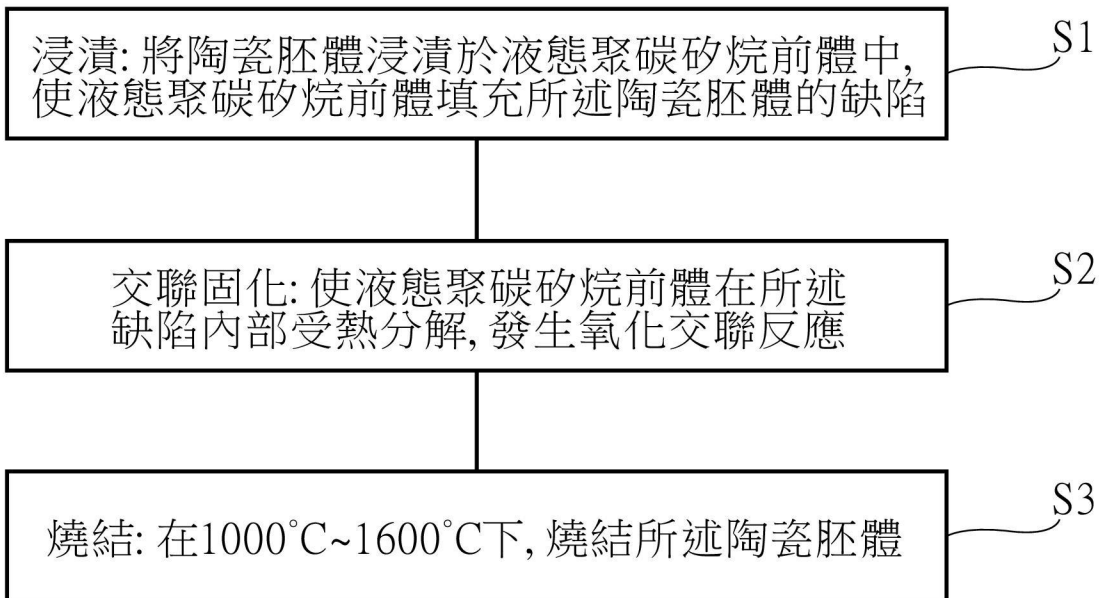


圖 5

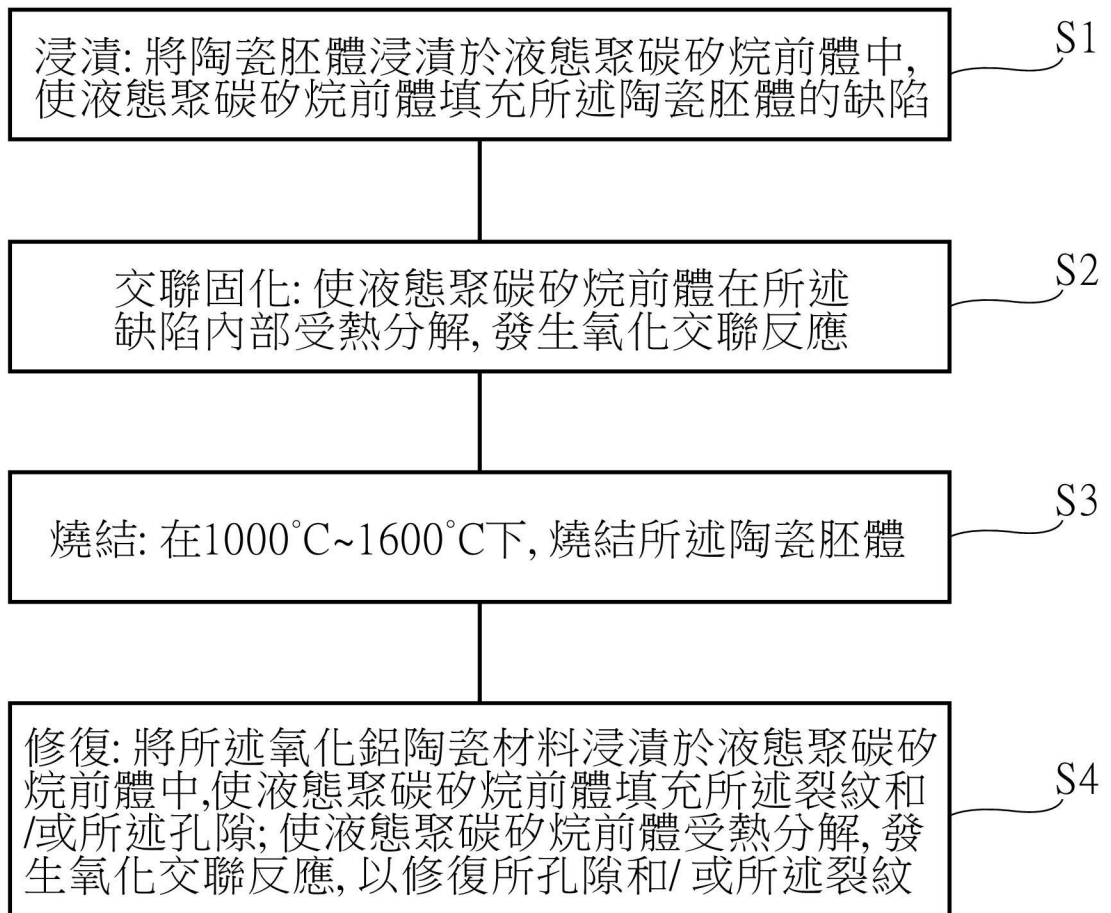


圖 6

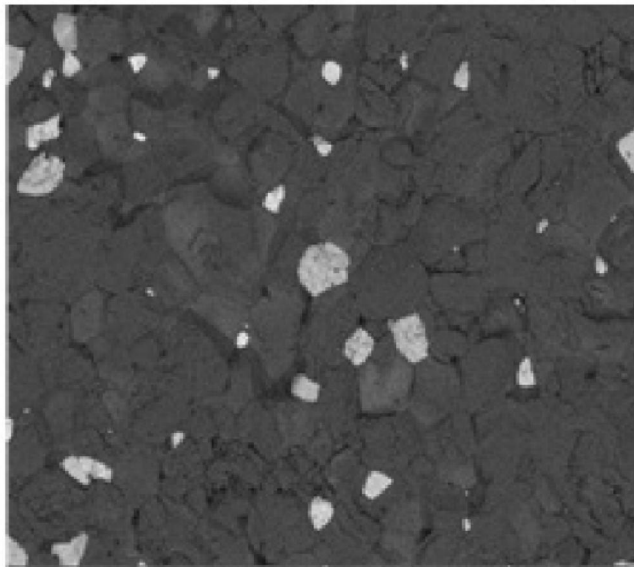


圖 7