



(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 I600634 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：103108320

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(51) Int. Cl. : C04B35/565 (2006.01)

C04B35/645 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/25 日本

2013-061856

(71) 申請人：日本碍子股份有限公司 (日本) NGK INSULATORS, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：神藤明日美 JINDO, ASUMI (JP) ; 井上勝弘 INOUE, KATSUHIRO (JP) ; 勝田祐司 KATSUDA, YUJI (JP)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

JP 2007-261830A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 25 頁

(54) 名稱

緻密質複合材料、其製法、接合體及半導體製造裝置用構件

DENSE COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, JOINED BODY, AND MEMBER FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING APPARATUSES

(57) 摘要

本發明提供與氮化鋁之線熱膨脹係數差極小，熱傳導係數、緻密性及強度充分高的複合材料。

本發明之緻密質複合材料，係含量最多的前三者為碳化矽、碳化鈦矽、碳化鈦，此排列順序係表示由含量多至少的順序，包含上述碳化矽 51~68 質量%，不含有矽化鈦，而開孔率為 1% 以下者。如此的緻密質複合材料的特性，例如，於 40°C~570°C 之平均線熱膨脹係數為 5.4~6.0 ppm/K，熱傳導係數為 100 W/mK，4 點抗彎強度為 300 MPa 以上。

A dense composite material according to the present invention contains, in descending order of content, silicon carbide, titanium silicon carbide, and titanium carbide as three major constituents. The dense composite material contains 51% to 68% by mass of silicon carbide and no titanium silicide and has an open porosity of 1% or less. This dense composite material has properties such as an average linear thermal expansion coefficient of 5.4 to 6.0 ppm/K at 40°C to 570°C, a thermal conductivity of 100 W/m · K or more, and a four-point bending strength of 300 MPa or more.

發明摘要

※ 申請案號： 103 10 8320

※ 申請日： 103. 3. 11

※IPC 分類：

C04B 35/665-2006.01

【發明名稱】（中文/英文）

C04B 35/665-2006.01

緻密質複合材料、其製法、接合體及半導體製造裝置用構件

/DENSE COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR

MANUFACTURING THE SAME, JOINED BODY, AND

MEMBER FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING

APPARATUSES

【中文】

本發明提供與氮化鋁之線熱膨脹係數差極小，熱傳導係數、緻密性及強度充分高的複合材料。

本發明之緻密質複合材料，係含量最多的前三者為碳化矽、碳化鈦矽、碳化鈦，此排列順序係表示由含量多至少的順序，包含上述碳化矽 51~68 質量%，不含有矽化鈦，而開孔率為 1%以下者。如此的緻密質複合材料的特性，例如，於 40°C ~570°C 之平均線熱膨脹係數為 5.4~6.0ppm/K，熱傳導係數為 100W/mK，4 點抗彎強度為 300MPa 以上。

【英文】

A dense composite material according to the present invention contains, in descending order of content, silicon carbide, titanium silicon carbide, and titanium carbide as three major constituents. The dense composite material contains 51% to 68% by mass of silicon carbide and no titanium silicide and has an open porosity of 1% or less. This dense composite material has properties such as an average linear thermal expansion coefficient of 5.4 to 6.0 ppm/K at 40°C to 570°C, a thermal conductivity of 100 W/m·K or more, and a four-point bending strength of 300 MPa or more.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

緻密質複合材料、其製法、接合體及半導體製造裝置用構件 /DENSE COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, JOINED BODY, AND MEMBER FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING APPARATUSES

【技術領域】

【0001】本發明係關於緻密質複合材料、其製法、接合體及半導體製造裝置用構件。

【先前技術】

【0002】於半導體製程會高溫化的靜電吸盤，為散熱有接合冷卻板。此時，有使用氧化鋁作為靜電吸盤的材料，鋁作為冷卻板的材料，樹脂作為接合材之情形。氮化鋁與鋁的線熱膨脹係數差非常大，例如氮化鋁的線熱膨脹係數為 5.0ppm/K(RT-800℃：內田老鶴圃「陶瓷的物理」)、鋁的線熱膨脹係數為 31.1ppm/K(RT-800℃：日本熱物性學會編，「新編熱物性手冊」)。以如此之靜電吸盤，由於使用柔軟的樹脂作為接合材，故可緩和該線熱膨脹係數差所產生的應力。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1]日本特開 2006-143580 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】於上述靜電吸盤，使用樹脂作為接合材料，但樹脂由於係有機材料，故放熱性低，而容易高溫分解。因此，一般難以使用於高溫製程。由此，金屬接合已被確認，可有效地作為高散熱的接合材取代樹脂。如此以金屬接合的方法，稱為金屬接合。金屬接合的接合材，已知有例如鋁等。

【0005】但是，由於金屬接合的接合材，即金屬並無如樹脂之柔軟性，而無法緩和靜電吸盤與冷卻板之間的線熱膨脹係數差所產生的應力。由此情形，期望開發適於靜電吸盤與金屬接合的冷卻板材料，即，與氮化鋁的線熱膨脹係數差小，且具備作為冷卻板所需的特性的新材料。作為冷卻板所需的特性，可舉為維持放熱性而熱傳導係數高，為通冷卻液而緻密性高，為可耐於加工等而強度高等。

【0006】本發明係為解決如此之課題而完成者，以提供與氮化鋁的線熱膨脹係數差極小，熱傳導係數、緻密性及強度充分高的材料為主要目標。

[用於解決課題之手段]

【0007】本發明者們，調查以 SiC 為基礎，將 TiC 與 $TiSi_2$ 或 TiC 與 Si 的混合粉末成形後，藉由熱壓鍛燒所得之各種複合材料的基本特性，結果發現可得與氮化鋁的線熱膨脹係數差極小，熱傳導係數、緻密性及強度充分高者，而達至完成本發明。

【0008】即，本發明之緻密質複合材料，係含量最多的前

三者為碳化矽、碳化鈦矽、碳化鈦，此排列順序係表示由含量多至少的順序，包含碳化矽 51~68 質量%，不含有矽化鈦，而開孔率為 1%以下者。

【0009】本發明的接合體，係將由如此之緻密質複合材料所組成之第 1 板材，與氮化鋁所組成之第 2 板材接合者，本發明的半導體製造裝置用構件係利用如此之接合體者。

[發明效果]

【0010】本發明的緻密質複合材料，與氮化鋁的線熱膨脹係數差極小，熱傳導係數、緻密性及強度充分高。因此，將由如此的緻密質複合材料所組成的第 1 板材與氮化鋁所組成的第 2 板材接合的接合體，可利用於作為半導體製造裝置用構件，即使在低溫與高溫之間反覆使用，第 1 構件與第 2 構件並不會剝離，可使耐用期間變長。

【圖式簡單說明】

【0011】

第 1 圖係實驗例 5 所得之緻密質複合材料之 SEM 影像(反射電子像)。

第 2 圖係實驗例 5 所得之緻密質複合材料之 XRD 圖譜。

第 3 圖係實驗例 15 所得之緻密質複合材料之 SEM 影像(反射電子像)。

第 4 圖係實驗例 15 所得之緻密質複合材料之 XRD 圖譜。

【實施方式】

【0012】本發明的緻密質複合材料，含量較多的前三者為碳化矽、碳化鈦矽、碳化鈦，此排列順序係表示由含量多至少

的順序，包含碳化矽 51~68 質量%，不含有矽化鈦，而開孔率為 1%以下者。在此，含量，係根據 X 射線繞射的波峰所求得之值。此外，開孔率係以純水作為媒體之阿基米德法所測定之值。

【0013】本發明的緻密質複合材料含有 51~68 質量%碳化矽。僅含有未滿 51 質量%時，由於與氮化鋁的熱膨脹係數差會變大而不佳。此外，超過 68 質量%，則開孔率會變大或強度無法變得充分高而不佳。

【0014】本發明的緻密質複合材料含有較碳化矽少量的碳化鈦矽，含有較碳化鈦矽少量的碳化鈦。碳化鈦矽，以 Ti_3SiC_2 (TSC)為佳，碳化鈦以 TiC 為佳。例如，含有 27~40 質量%碳化鈦矽，含有 4~12 質量%碳化鈦為佳。

【0015】碳化矽係粒子狀態，於該碳化矽的粒子相互之間隙，碳化鈦矽及碳化鈦之至少 1 種，以包覆碳化矽粒子表面地存在為佳。碳化矽粒子，以高頻度分散時，容易在碳化矽粒子之間殘存氣孔，但如上所述地碳化矽粒子表面以其他的粒子包覆，則容易將該氣孔填埋，而容易成為緻密且高強度的材料而佳。

【0016】本發明的緻密質複合材料，線熱膨脹係數與氮化鋁同程度。因此，以本發明的緻密質複合材料所製作的構件與氮化鋁製作的構件接合(例如金屬接合)時，即使於低溫與高溫之間反覆使用，亦不容易剝離。具體而言，本發明的緻密質複合材料與氮化鋁於 40~570 °C 之平均線熱膨脹係數差，以 0.5ppm/K 以下為佳。此外，本發明的緻密質複合材料於 40~570

°C 的平均線熱膨脹係數，以 5.4~6.0ppm/K 更佳。再者，以與本發明的緻密質複合材料相同的條件，測定對氮化鋁添加 5 重量%Y₂O₃ 燒結助劑的氮化鋁燒結體於 40~570°C 的平均線熱膨脹係數的結果為 5.7ppm/K，測定沒有燒結助劑的氮化鋁燒結體的平均線熱膨脹係數的結果為 5.2ppm/K。因此，本發明係以提供，以二者之間的值之線熱膨脹係數 5.5ppm/K(40~570°C) 為中心值，平均線熱膨脹係數差為 0.5ppm/K 以下的氮化鋁燒結體為目標。

【0017】本發明的緻密質複合材料，雖熱傳導性優良，惟具體的熱傳導係數以 100W/mK 以上為佳。如此，則將以本發明的緻密質複合材料所製作的構件與以氮化鋁製作的構件金屬接合時，可特別有效地將氮化鋁所具有熱釋放。

【0018】本發明的緻密質複合材料，雖強度優良，惟具體的 4 點抗彎強度以 300MPa 以上為佳。如果，則容易將以本發明的緻密質複合材料所製作的構件適用於冷卻板等。

【0019】本發明之接合體，係將以上述緻密質複合材料所製作的第 1 板材，與氮化鋁所製作的第 2 板材接合(例如金屬接合)者。如此之接合體，例如可適用於半導體製造裝置用構件。半導體製造裝置用構件，可舉例如，將以上述緻密質複合材料所製作的冷卻板(第 1 構件)，與以氮化鋁所製作的靜電吸盤(第 2 構件)，以鋁或其合金為主成分之接合材接合者等。第 1 構件，由於與氮化鋁的線熱膨脹係數差極小，故即使在低溫與高溫反覆使用，亦不容易由第 2 構件剝離。此外，第 1 構件，由於熱傳導係數充分高，故可有效地冷卻以氮化鋁製作的第 2

構件。再者，由於第 1 構件，緻密性充分高，故可使冷卻液通過內部，可更佳提升冷卻效率。再者，第 1 構件，由於強度充分高，故可充分耐於製造上述半導體製造裝置用構件時之加工或接合、使用於作為構件時之溫度差所產生的應力。

【0020】本發明之緻密質複合材料的製法，例如可為包含：(a)製作含有碳化矽 43~52 質量%、碳化鈦 33~45 質量%，殘部為矽化鈦 18 質量%以下，及/或，矽 13 質量%以下的粉體混合物的步驟；及(b)藉由將上述粉體混合物，於惰性氣氛下熱壓燒結得到上述緻密質複合材料的步驟。

【0021】於步驟(a)，碳化矽的原料粉末的粒徑，並無特別限定，平均粒徑以 2~35 μm 為佳。此外，亦可僅使用粗粒(例如，平均粒徑 15~35 μm)，亦可僅使用細粒(例如，平均粒徑 2~10 μm)，亦可將粗粒與細粒混合使用。SiC 的平均粒徑，較 2 μm 小時，以原料中的 SiC 比較多的組成，則由於 SiC 粒子的表面積會增加而降低燒結性，難以得到緻密的燒結體。另一方面，SiC 的平均粒徑較 35 μm 大時，於燒結性沒有問題，但有降低強度之虞。此外，於步驟(a)，如上所述，亦可使用碳化矽、碳化鈦、矽化鈦作為原料粉末，惟亦可由碳化矽、碳化鈦、矽化鈦、鈦、矽之中適宜選擇使用。

【0022】於步驟(b)，所謂惰性氣氛，可舉例如，真空氣氛、氮氣氣氛、氬氣氣氛等。此外，熱壓條件，只要可得上述緻密質複合材料地設定即可。例如，熱壓時的壓力，以 100~400kgf/cm² 為佳，以 200~300kgf/cm² 更佳。熱壓時的溫度，以 1550~1800 $^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 1600~1750 $^{\circ}\text{C}$ 更佳。壓力與溫度

的關係，可根據粉體混合物的組成或原料粉的粒徑等，於該範圍內適宜設定即可。例如，粉體混合物中的碳化矽的含有率低時，由於粉體混合物容易燒結，故可以相對較溫和的熱壓條件緻密化。另一方面，粉體混合物中的碳化矽的含有率高時，由於粉體混合物不容易燒結，故需以相對較嚴酷的熱壓條件緻密化。此外，碳化矽僅使用粗粒時，需用相對較嚴酷的熱壓條件緻密化，但使用混合粗粒與細粒時，可以相對較溫和的熱壓條件緻密化。再者，鍛燒時間，只要按照熱壓條件適宜設定即可，例如於 1~10 小時的時間適宜設定即可。但是，與僅使用粗粒時相比，使用混合粗粒與細粒時，由於可以較溫和的熱壓條件緻密化的傾向而佳。

【0023】 步驟(b)之熱壓機條件，例如，粉體混合物中的碳化矽為 43 質量%以上未滿 47 質量%時，不論碳化矽為粗粒或細粒，以 1600~1800°C、200~400kgf/cm² 的條件為佳。此外，粉體混合物中的碳化矽為 47 質量%以上 52 質量%以下時，不論碳化矽為粗粒或細粒，以 1650~1800°C、300~400kgf/cm² 的條件或 1750~1800°C、250~400kgf/cm² 的條件為佳，碳化矽為粗粒與細粒的混合粒，則以 1650~1800°C、300~400kgf/cm² 的條件或 1700~1800°C、250~400kgf/cm² 的條件為佳。

[實施例]

【0024】 以下，說明本發明之較佳的適用例。SiC 原料，使用純度為 96.0%以上，平均粒徑 32.3μm、16.4μm 或 2.9μm 的市售品。TiC 原料，使用純度為 94.5%以上，平均粒徑 4.3μm 的市售品。TiSi₂ 原料，使用純度 96.0%以上，平均粒徑 6.9μm

的市售品。Si 原料，使用純度為 97.0%以上，平均粒徑 $2.1\mu\text{m}$ 的市售品。

【0025】 1.製造程序

· 調配

將 SiC 原料、TiC 原料及 TiSi_2 原料，或 SiC 原料、TiC 原料及 Si 原料，以第 1、2 表所示質量%秤量，以異丙醇為溶劑，於尼龍製的罐子，以直徑 10mm 的鐵芯尼龍球，濕式混合 4 小時。取出混合後的漿料，於氮氣流中以 110°C 乾燥。之後，通過 30 網目的篩網，作成調配粉末。再者，將秤量之原料約 300g 投入高速流動混合機(粉體投入部的容量 1.8L)，以攪拌翼的旋轉數 1500rpm 混合時，確認可得與濕式混合相同的材料特性。

· 成形

將調配粉末，以 200kgf/cm^2 的壓力單軸加壓成形，製作直徑 50mm、厚度 15mm 程度的圓盤狀成形體，收納於鍛燒用石墨模。

· 鍛燒

藉由將圓盤狀成形體，熱壓鍛燒得到緻密質燒結材料。於熱壓鍛燒，於真空氣氛以第 1、2 表所示鍛燒溫度(最高溫度)及壓製壓力鍛燒，至鍛燒結束。於鍛燒溫度的持溫時間為 4 小時。再者，以下，將熱壓略稱為 HP。

【0026】 2.各實驗例

於第 1、2 表表示，各實驗例之出發原料組成(質量%)、SiC 原料的粒徑與其比例、HP 鍛燒條件、由 XRD 測定結果求得之燒結體的構成相與其量比(簡易定量結果)、燒結體的基本特性

(開孔率、體積密度、4 點抗彎強度、線熱膨脹係數、熱傳導係數)。再者，實驗例 1~36 之中，實驗例 3~7、10、12、13、15、16、18~21、23、24、26、33~36 相當於本發明之實施例，剩下的實驗例相當於比較例。

【0027】 [第 1 表]

No: 實驗例 比: 比較例 實: 實施例	原料組成: 質量%				SiC 比例			HP 鍛燒條件		XRD 構成相(質量%)					燒結體的基本特性					
	SiC	TiC	TiSi ₂	Si	合計	32.3μm 的比例	16.4μm 的比例	2.9μm 的比例	鍛燒 溫度 (°C)	壓製 壓力 (Kg/cm ²)	SiC	TSC	TiC	TiSi ₂	合計	開孔率 (%)	體積 密度 (g/cm ³)	4 點抗 彎強度 (MPa)	線熱膨 脹係數 (ppm/K)	熱傳導 係數 (W/mK)
No.1(比1)	41.2	41.0	17.8	-	100	0	100	0	1700	200	50.1	41.9	8	*1	100	0.0	3.80	359	6.2	102
No.2(比2)	41.2	41.0	17.8	-	100	0	100	0	1700	200	47.9	40.5	11.6	-	100	0.0	3.80	370	6.1	98
No.3(實1)	43.1	39.6	17.2	-	100	0	100	0	1600	200	51.1	39.3	9.6	-	100	0.0	3.75	368	6.0	105
No.4(實2)	43.1	39.6	17.2	-	100	0	100	0	1650	200	52.8	36.1	11.1	-	100	0.0	3.74	371	6.0	104
No.5(實3)	43.1	39.6	17.2	-	100	0	100	0	1700	200	51.5	39.1	9.4	-	100	0.0	3.74	350	5.9	107
No.6(實4)	43.1	39.6	17.2	-	100	0	100	0	1700	200	52.9	38.1	9	-	100	0.0	3.75	375	6.0	102
No.7(實5)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	100	0	1650	300	63.5	29.2	7.3	-	100	0.9	3.55	310	5.8	120
No.8(比3)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	100	0	1700	200	64.1	29.8	6.1	-	100	7.0	3.34	199	5.8	110
No.9(比4)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	100	0	1700	250	63.7	30.1	6.2	-	100	1.9	3.52	313	5.8	115
No.10(實6)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	100	0	1700	300	63.4	30.4	6.2	-	100	0.2	3.58	346	5.8	123
No.11(比5)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	100	0	1750	200	60.6	31.5	7.9	-	100	6.8	3.35	205	5.8	109
No.12(實7)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	100	0	1750	250	59.4	33.1	7.5	-	100	0.0	3.72	375	5.8	119
No.13(實8)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	65	35	1650	300	62.9	29.1	8.0	-	100	0.9	3.62	330	5.8	121
No.14(比6)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	65	35	1700	200	64.3	29.3	6.4	-	100	5.0	3.47	279	5.7	115
No.15(實9)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	65	35	1700	250	65.4	29.6	5	-	100	0.4	3.59	364	5.7	123
No.16(實10)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	65	35	1700	300	65.2	29.4	5.4	-	100	0.0	3.68	417	5.7	125
No.17(比7)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	65	35	1725	200	62.3	31.9	5.8	-	100	1.7	3.58	311	5.8	117
No.18(實11)	49.2	35.3	15.5	-	100	0	65	35	1750	250	60.9	30.8	8.3	-	100	0.0	3.73	390	5.8	121
No.19(實12)	49.2	35.3	15.5	-	100	65	0	35	1725	200	65.1	30.4	4.5	-	100	0.8	3.62	325	5.8	117
No.20(實13)	49.2	35.3	15.5	-	100	55	0	45	1725	200	64.3	29.9	5.8	-	100	0.5	3.67	318	5.7	119

*1 「-」係表示於 XRD 圖譜無法檢出該相

【0028】 [第 2 表]

No : 實驗例 比 : 比較例 實 : 實施例	原料組成 : 質量%				SiC 比例			HP 鍛燒條件				XRD 構成相(質量%)				燒結體的基本特性				
	SiC	TiC	TiSi ₂	Si	合計	32.3 μ m 的比例	16.4 μ m 的比例	2.9 μ m 的比例	鍛燒 溫度 ($^{\circ}$ C)	壓製 壓力 (Kg/cm ²)	SiC	TSC	TiC	TiSi ₂	合計	開孔率 (%)	體積 密度 (g/cm ³)	4 點抗 彎強度 (MPa)	線膨脹 係數 (ppm/K)	熱傳導 係數 (W/mK)
NO.21(實 14)	51.4	33.7	14.8	-	100	0	65	35	1650	300	67.9	27.4	4.7	-	100	0.9	3.54	310	5.5	130
NO.22(比 8)	51.4	33.7	14.8	-	100	0	65	35	1700	200	67.5	27.1	5.4	-	100	5.7	3.37	255	5.5	123
NO.23(實 15)	51.4	33.7	14.8	-	100	0	65	35	1700	250	67.7	28.1	4.2	-	100	0.7	3.55	340	5.5	131
NO.24(實 16)	51.4	33.7	14.8	-	100	0	65	35	1700	300	66.4	27.8	5.8	-	100	0.4	3.55	341	5.4	128
NO.25(比 9)	51.4	33.7	14.8	-	100	0	65	35	1750	200	66.2	27.2	6.6	-	100	5.3	3.38	241	5.5	125
NO.26(實 17)	51.4	33.7	14.8	-	100	0	65	35	1750	250	66.4	28.2	5.4	-	100	0.2	3.56	361	5.4	130
NO.27(比 10)	53.8	32.1	14.1	-	100	0	65	35	1700	200	68.7	26.9	4.4	-	100	14.0	3.07	185	5.3	126
NO.28(比 11)	53.8	32.1	14.1	-	100	0	65	35	1700	250	70.1	25.1	4.8	-	100	10.1	3.21	191	5.3	125
NO.29(比 12)	53.8	32.1	14.1	-	100	0	65	35	1700	300	71.4	24.8	3.8	-	100	4.8	3.40	205	5.2	130
NO.30(比 13)	53.8	32.1	14.1	-	100	0	65	35	1750	200	70.7	25.2	4.1	-	100	12.0	3.14	179	5.2	122
NO.31(比 14)	53.8	32.1	14.1	-	100	0	65	35	1750	250	69.5	26.3	4.2	-	100	7.1	3.32	198	5.2	129
NO.32(比 15)	53.8	32.1	14.1	-	100	0	65	35	1750	300	70.4	25.7	3.9	-	100	3.8	3.18	215	5.3	131
NO.33(實 18)	43.2	44.2	-	12.6	100	0	65	35	1700	200	62.4	29.7	7.9	-	100	0.9	3.64	335	5.8	122
NO.34(實 19)	43.2	44.2	-	12.6	100	0	65	35	1725	200	62.0	29.9	8.1	-	100	0.4	3.68	319	5.8	120
NO.35(實 20)	43.2	44.2	-	12.6	100	0	65	35	1750	200	61.2	31.0	7.8	-	100	0.1	3.73	337	5.9	119
NO.36(實 21)	43.2	44.2	-	12.6	100	0	55	45	1750	200	61.9	30.4	7.7	-	100	0.1	3.72	333	5.8	120

【0029】 3.構成相的簡易定量

將複合材料以研鉢粉碎，藉由 X 射線繞射裝置鑑定結晶相。測定條件 $\text{CuK}\alpha$ 、40kV、40mA、 $2\theta=5\sim 70^\circ$ 、使用封入管式 X 射線繞射裝置(BLUKER AXS 製 D8 ADVANCE)。此外，進行構成相的簡易定量。該簡易定量，係基於 X 射線繞射的波頂要得含於複合材料的結晶相的含量。在此，分成 SiC、TSC(Ti_3SiC_2)、TiC 及 TiSi_2 進行簡易定量求得含量。於簡易定量，利用 BLUKER AXS 公司之粉末繞射數據分析用軟體「EVA」的簡易輪廓擬合功能(FP MEval.)。本功能係使用定性的結晶相的 ICDD PDF 卡的 I/I_{cor} (對剛玉的繞射強度的強度比)算出構成相的量比者。各結晶相的 PDF 卡號，係使用 SiC：00-049-1428、TSC：01-070-6397、TiC：01-070-9258($\text{TiC}_{0.62}$)、 TiSi_2 ：01-071-0187。再者，第 1、2 表中「-」係表示於 XRD 圖譜無法檢出該相。

【0030】 4.基本特性的測定**(1)開孔率及體積密度**

以純水作為媒體藉由阿基米德法測定。

(2)4 點抗彎強度

遵照 JIS-1601 求得。

(3)線熱膨脹係數(40~570°C 的平均線熱膨脹係數)

使用 BLUKER AXS(股)製，TD5020S(臥式示差膨脹測定模式)，於氫氣氛中，以升溫速度 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件，升溫至 650°C 2 次，由第 2 次的測定數據算出 40~570°C 的平均線熱膨脹係數。於標準試片使用裝置附屬的氧化鋁標準試片(純度

99.7%，體積密度 3.9g/cm^3 ，長度 20mm)。另外準備 1 支該氧化鋁標準試片，以相同條件測定之線熱膨脹係數之值 7.7ppm/K 。再者，於本條件，測定對氮化鋁添加 5 重量% Y_2O_3 燒結助劑的氮化鋁燒結體於 $40\sim 570^\circ\text{C}$ 的平均線熱膨脹係數的結果為 5.7ppm/K ，測定沒有燒結助劑的氮化鋁燒結體的平均線熱膨脹係數的結果為 5.2ppm/K 。

(4)熱傳導係數

以雷射閃光法測定。

【0031】 5.結果

(1)實驗例 1、2

於實驗例 1，使用平均粒徑為 $16.4\mu\text{m}$ 的 SiC 原料，於實驗例 2，使用平均粒徑為 $2.9\mu\text{m}$ 的 SiC 原料以外，以相同原料組成，相同 HP 鍛燒條件鍛燒。調配粉末中的 SiC 含有率為 41.2 質量%。結果，於實驗例 1、2，雖得到開孔率為 0% 的緻密質複合材料，但氮化鋁的熱膨脹係數差超過 0.5ppm/K 。於實驗例 1、2，可認為由於使用的 SiC 原料過少，故所得緻密質複合材料中的 SiC 為 50.1 質量%及 47.9 質量%而變得過低，而熱膨脹係數沒有變得充分的低。

【0032】 (2)實驗例 3~6

於實驗例 3~5，使用不同的 HP 鍛燒條件鍛燒以外，使用平均粒徑為 $16.4\mu\text{m}$ 的 SiC 原料以外，將相同原料組成的調配粉末鍛燒。調配粉末中的 SiC 含有率為 43.1 質量%。結果，於實驗例 3~5，得到 SiC 含有率為 51~53 質量%，開孔率為 0%，熱膨脹係數分別為 6.0ppm/K 、 6.0ppm/K 及 5.9ppm/K 的緻密質複合

材料。該等的 4 點抗彎強度為 300MPa 以上，熱傳導係數為 100W/m·K 以上。此外，於實驗例 6，使用平均粒徑為 2.9 μ m 的 SiC 原料以外，以與實驗例 5 相同的組成，相同 HP 鍛燒條件鍛燒。結果，於實驗例 6，得到具有與實驗例 5 同等性能的緻密質複合材料。在此，將作為代表例以實驗例 5 所得之緻密質複合材料的 SEM 影像(反射電子像)與 XRD 圖譜分別示於第 1 圖及第 2 圖。由第 1 圖，可知於 SiC 粒子的表面至少以 TSC 及 TiC 之至少 1 種包覆。再者，關於其他的實驗例，亦得到同樣的 SEM 影像與 XRD 圖譜。

【0033】 (3)實驗例 7~12

於實驗例 7~12，使用不同的 HP 鍛燒條件鍛燒以外，使用平均粒徑為 16.4 μ m 的 SiC 原料以外，將相同原料組成的調配粉末鍛燒。調配粉末中的 SiC 含有率為 49.2 質量%。結果，於實驗例 7、10、12，得到 SiC 含有率為 59~64 質量%，開孔率為 0.2~0.9%，熱膨脹係數為 5.8ppm/K 的緻密質複合材料。該等的 4 點抗彎強度為 300MPa 以上，熱傳導係數為 100W/m·K 以上。另一方面，於實驗例 8、9、11，雖得到熱膨脹係數為 5.8ppm/K 的複合材料，但開孔率超過 1%。於實驗例 8、9，可認為雖以溫度 1700 $^{\circ}$ C 作為 HP 鍛燒條件，於實驗例 11，採用溫度 1750 $^{\circ}$ C 作為 HP 鍛燒條件，但均壓製壓力不足，而開孔率變大。再者，關於實驗例 7、10、12，亦得到與第 1 圖及第 2 圖同樣的 SEM 圖像及 XRD 圖譜。

【0034】 (4)實驗例 13~18

於實驗例 13~18，使用不同的 HP 鍛燒條件鍛燒以外，使

用將平均粒徑為 $16.4\mu\text{m}$ 的 SiC 原料與平均粒徑為 $2.9\mu\text{m}$ 的 SiC 原料，以 65 : 35(質量比)混合的 SiC，將相同原料組成的調配粉末鍛燒。調配粉末中的 SiC 含有率為 49.2 質量%。結果，於實驗例 13、15、16、18，得到 SiC 含有率分別為 62.9 質量%、65.4 質量%、65.2 質量%及 60.9 質量%，開孔率為 0~0.9%，熱膨脹係數為 5.7~5.8ppm/K 的緻密質複合材料。該等的 4 點抗彎強度為 300MPa 以上，熱傳導係數為 100W/mK 以上。另一方面，於實驗例 14、17，雖得到熱膨脹係數為 5.7~5.8ppm/K 的複合材料，但開孔率超過 1%。於實驗例 14，可認為雖以溫度 1700°C 作為 HP 鍛燒條件，於實驗例 17，採用溫度 1725°C 作為 HP 鍛燒條件，但均壓製壓力不足，而開孔率變大。在此，將作為代表例以實驗例 15 所得之緻密質複合材料的 SEM 影像(反射電子像)與 XRD 圖譜分別示於第 3 圖及第 4 圖。由第 3 圖，可知 SiC 粒子的表面至少以 TSC 及 TiC 之至少 1 種包覆。再者，關於實驗例 13、16、18 亦得到與第 3 圖及第 4 圖同樣的 SEM 影像與 XRD 圖譜。

【0035】 在此，對比實驗例 15 與實驗例 9，則相對於實驗例 15 使用混雜粗粒與細粒的 SiC 原料，實驗例 9 使用只有粗粒的 SiC 原料之處不同，但除此之外，以相同的原料組成，相同的 HP 鍛燒條件，將調配粉末鍛燒。結果，實驗例 9 的燒結體並沒有充分緻密化(開孔率 1.9%)，但實驗例 15 的燒結體有充分緻密化(開孔率為 0.4%)。由此結果，可說使用混雜粗粒與細粒的 SiC 原料，較僅使用粗粒的 SiC 原料之情形，有較容易緻密化的傾向。

【0036】 (5)實驗例 19、20

於實驗例 19、20，使用不同的 SiC 原料以外，將相同的原料組成的調配粉末，以相同的 HP 鍛燒條件鍛燒。於實驗例 19，使用將平均粒徑為 $32.3\mu\text{m}$ 的 SiC 原料與平均粒徑為 $2.9\mu\text{m}$ 的 SiC 原料，以 65：35(質量比)混合之 SiC，於實驗例 20，使用將平均粒徑 $32.3\mu\text{m}$ 的 SiC 原料與平均粒徑為 $2.9\mu\text{m}$ 的 SiC 原料，以 55：45(質量比)混合之 SiC。調配粉末中的 SiC 含有率為 49.2 質量%。結果，得到 SiC 含有率為 64~66 質量%，開孔率為 0.5~0.8%，熱膨脹係數為 5.7~5.8ppm/K 的緻密質複合材料。4 點抗彎強度為 300MPa 以上，熱傳導係數為 100W/mK 以上。再者，關於實驗例 19、20，亦得到與第 3 圖及第 4 圖同樣的 SEM 影像及 XRD 圖譜。

【0037】 在此，對比實驗例 17 與實驗例 19，則相對於實驗例 17 使用平均粒徑為 $16.4\mu\text{m}$ 的 SiC 原料，實驗例 19 使用平均粒徑為 $32.3\mu\text{m}$ 的 SiC 原料之處不同，但除此之外，以相同的原料組成，相同的 HP 鍛燒條件，將調配粉末鍛燒。結果，實驗例 17 的燒結體並沒有充分緻密化(開孔率 1.7%)，但實驗例 19 的燒結體有充分緻密化(開孔率為 0.8%)。由此結果，可說使用平均粒徑較大的粗粒的 SiC 原料，較使用平均粒徑小的粗粒的 SiC 原料之情形，有較容易緻密化的傾向。特別是在 SiC 原料的量較多時，使粗粒的 SiC 量的比例較多對緻密化有效。

【0038】 (6)實驗例 21~26

於實驗例 21~26，以不同的 HP 鍛燒條件鍛燒以外，使用將平均粒徑 $16.4\mu\text{m}$ 的 SiC 原料與平均粒徑 $2.9\mu\text{m}$ 的 SiC 原料，

以 65 : 35(質量比)混合的 SiC，將相同原料組成的調配粉末鍛燒。調配粉末中的 SiC 含有率為 51.4 質量%。結果，實驗例 21、23、24、26，得到 SiC 含有率為 66~68 質量%，開孔率 0.2~0.9%，熱膨脹係數為 5.4~5.5ppm/K 的緻密質複合材料。4 點抗彎強度為 300MPa 以上，熱傳導係數為 100W/mK 以上。另一方面，於實驗例 22、25，雖得到熱膨脹係數為 5.5ppm/K 的複合材料，但開孔率超過 1%。於實驗例 22，可認為雖以溫度 1700℃ 作為 HP 鍛燒條件，於實驗例 25，採用溫度 1750℃ 作為 HP 鍛燒條件，但均壓製壓力不足，而開孔率變大。再者，關於實驗例 21、23、24、26，亦得到與第 3 圖及第 4 圖同樣的 SEM 圖像及 XRD 圖譜。

【0039】(7)實驗例 27~32

於實驗例 27~32，使用不同的 HP 鍛燒條件鍛燒以外，使用將平均粒徑為 16.4 μm 的 SiC 原料與平均粒徑為 2.9 μm 的 SiC 原料，以 65 : 35(質量比)混合之 SiC，將相同原料組成的調配粉末鍛燒。調配粉末中的 SiC 含有率為 53.8 質量%。結果，於實驗例 27~32，得到 SiC 含有率為 68~72 質量%，熱膨脹係數為 5.2~5.3ppm/K 的複合材料，但開孔率超過 1%。於實驗例 27~32，可認為由於使用的 SiC 原料過多，故即使以 HP 鍛燒亦無法充分燒結，而開孔率變高。

【0040】(8)實驗例 33~36

於實驗例 33~36，於原料不使用 TiSi_2 ，而使用 TiC 與 Si，將平均粒徑 16.4 μm 的 SiC 原料與平均粒徑 2.9 μm 的 SiC 原料，以 65 : 35(質量比)混合的 SiC，將 SiC : TiC : Si=43.2 : 44.2 :

12.6(質量比)的原料組成的調配粉末，以不同的 HP 鍛燒條件鍛燒。結果，得到 SiC 含有率為 61~63 質量%，開孔率為 0.1~0.9%，熱膨脹係數為 5.8~5.9ppm/K 的緻密質複合材料。該等的 4 點抗彎強度為 300MPa 以上，熱傳導係數為 100W/mK 以上。

【0041】在此，對比實驗例 14、17 與實驗例 33、34，雖原料種類與組成不同，惟其以外，以相同的 HP 鍛燒條件鍛燒調配粉末。結果，實驗例 14、17 的燒結體並未充分緻密化，但實施例 33、34 的燒結體有充分緻密化。實施例 33、34 與實施例 14、17 的燒結體的 SiC 含量同等，故可知將原料的 SiC、TiSi₂ 減量，代之藉由使用較 TiSi₂ 的平均粒徑小的 TiC、Si 原料調整 Si、Ti、C 分量，有更容易緻密化的傾向。

【0042】(9)總結

於實施例 3~7、10、12、13、15、16、18~21、23、24、26、33~36 所得之緻密質複合材料，開孔率為 1%以下，線熱膨脹係數幾乎與氮化鋁相同(於 40~570°C 為 5.4~6.0ppm/K)，熱傳導係數、緻密性及強度充分高。因此，將由如此之緻密質複合材料所組成之第 1 板材，與氮化鋁所組成之第 2 板材金屬接合之半導體製造裝置用構件，即使在低溫與高溫之間反覆使用，第 1 板材與第 2 板材不會剝離，故耐用期間會變長。由該等實驗例(相當於實施例)，可知關於得到緻密質複合材料的調配粉末，SiC 在 43~52 質量%、TiC 在 33~45 質量%、TiSi₂ 在 14~18 質量%的範圍，關於緻密質複合材料，SiC 在 51~68 質量%，TSC 在 27~40 質量%，TiC 在 4~12 質量%的範圍。此外，

由實驗例 33~36 的結果，將 SiC、TiSi₂ 原料的一部分或者將全量以如 TiC、Si 等的原料代替，亦可顯現具有同等特性之緻密質複合材料。此時，關於調配粉末，SiC 在 43~52 質量%，碳化鈦在 33~45 質量%的範圍，殘部為矽化鈦在 18 質量%以下，及/或，Si 在 13 質量%以下的範圍。

【0043】 6.關於接合體

(1)將實驗例 18 所得之緻密質複合材料樣品(直徑 50mm、厚度 8mm)，依序積層以鋁製之厚度 200 μ m 的金屬箔(直徑與前出之樣品相同)、厚度 8mm 的緻密質氧化鋁燒結體(直徑與前出之樣品相同)，收納於鍛燒用石墨模具，以 100kgf/cm² 的壓力，於真空下以 600 $^{\circ}$ C，熱壓鍛燒。結果，得到於界面沒有剝離或空隙的接合體(金屬接合體)。

【0044】 (2)將實驗例 18 的原料組成之調配粉末，以 200Kgf/cm² 的壓力單軸加壓成形，製作直徑 50mm，厚度 15mm 程度的圓盤狀成形體。於該成形體，積層直徑 50mm、厚度 8mm 程度的緻密質氧化鋁燒結體，收納於鍛燒用石墨模具，以 250kgf/cm² 的壓力，於真空下以 1750 $^{\circ}$ C HP 鍛燒。結果，得到於界面沒有剝離或空隙的接合體(直接接合體)。

【產業上的可利性】

【0045】本發明之緻密質複合材料，可使用於例如，金屬接合於氮化鋁製的靜電吸盤或晶舟等的冷卻板。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種緻密質複合材料，含量最多的前三者為碳化矽、碳化鈦矽、碳化鈦，此排列順序係表示由含量多至少的順序，包含上述碳化矽 51~68 質量%，不含有矽化鈦，而開孔率為 1% 以下者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之緻密質複合材料，其中包含上述碳化鈦矽 27~40 質量%，上述碳化鈦 4~12 質量%。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之緻密質複合材料，其中上述碳化矽係粒子狀態，於上述碳化矽的粒子相互之間隙，上述碳化鈦矽及上述碳化鈦之至少 1 種，以包覆碳化矽粒子表面地存在。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之緻密質複合材料，其中與氮化鋁於 40°C ~570°C 之平均線熱膨脹係數差在 0.5ppm/K 以下。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之緻密質複合材料，其中於 40°C ~570°C 的平均線熱膨脹係數為 5.4~6.0ppm/K。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之緻密質複合材料，其中熱傳導係數為 100W/mK 以上，4 點抗彎強度為 300MPa 以上。
7. 一種接合體，將申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之緻密質複合材料所構成之第 1 板材，與氮化鋁所構成之第 2 板材接合者。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之接合體，其中上述第 1 板材與上述第 2 板材係以金屬接合。
9. 一種半導體製造裝置用構件，由申請專利範圍第 7 或 8 項之接合體所製作。

10. 一種緻密質複合材料的製法，包含：(a) 製作含有碳化矽 43~52 質量%、碳化鈦 33~45 質量%，殘部為矽化鈦 18 質量%以下，及/或，矽 13 質量%以下的粉體混合物的步驟；及 (b) 藉由將上述粉體混合物，於惰性氣氛下熱壓燒結得到申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之緻密質複合材料的步驟，其中進行上述熱壓燒結步驟時的壓力為 $100\sim 400\text{kgf/cm}^2$ ，進行上述熱壓燒結步驟時的溫度為 $1550\sim 1800^\circ\text{C}$ ，進行上述熱壓燒結步驟的時間為 1~10 小時。