

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/06/06	2002-165100	有
日本 JP	2003/05/08	2003-129725	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

4 【發明所屬的技術領域】

本發明係關於一種具備由陶瓷或金屬所構成之複數個成形部分之複合成形體及其燒結體。

【先前技術】

在需要成為超潔淨狀態之半導體製造裝置，使用：沉積用氣體、蝕刻用氣體、以及作為潔淨用氣體之氟系氣體和氯系氣體等之鹵素系腐蝕性氣體。例如在熱CVD裝置等之半導體製造裝置，於沉積後，使用由 ClF_3 、 NF_3 、 CF_4 、 HF 和 HCl 等之鹵素系腐蝕性氣體所構成之半導體潔淨氣體。此外，即使是在沉積階段，也使用 WF_6 、 SiH_2Cl_2 等之鹵素系腐蝕性氣體，來作為成膜用氣體。

此外，在半導體製造裝置領域，有所謂稱為噴灑板之製品。這個係在陶瓷製板狀基板，形成許多貫通孔。將噴灑板設置在半導體晶圓上，使得鹵素系氣體通過噴灑板之貫通孔而供應至晶圓上之空間，產生電漿。

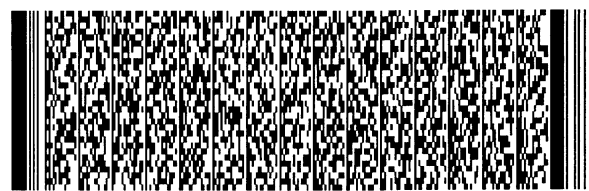
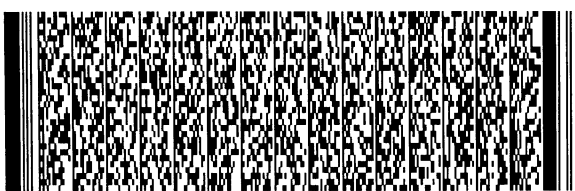
【發明內容】

【發明所欲解決的課題】

因此，最好是在半導體製造裝置元件、例如收納於裝置內之元件或處理室之內壁面，形成對於鹵素氣體或其電漿之耐蝕性高且經過長期間也變得穩定之被覆膜。

本申請人係在專利文獻1，揭示：可以藉由在基體表面，利用熔射法而形成鈮-鋁-石榴石膜，以便對於鹵素氣體之電漿，賦予高耐蝕性，抑制微粒之產生。

【專利文獻1】



五、發明說明 (2)

日本特開2001-110136號說明書

但是，會有在該膜產生以下問題點之狀態發生。也就是說，不容易藉由熔射法而形成厚度一定之膜，在所得之熔射膜之厚度，隨著部位而產生相當大之不均。在膜厚度發生變動時，則恐怕膜特性、例如熱傳導係發生變動，或者是發生膜內之應力分布而成為剝離等之原因。此外，在熔射法，不容易形成某程度以上之厚度之膜。例如非常不容易形成厚度0.5mm以上之膜。此外，在燒結基體後，必須在基體表面上，形成熔射膜，為了使得該熔射膜，成為某種程度之緻密，因此，通常必須進行熱處理，結果，製程數目係變多，生產效率係變低。

此外，在噴灑板之狀態下，於習知製法，藉由研削加工而在陶瓷製板狀基體上，形成貫通孔。但是，會有由於此時之加工損傷而產生微粒來成為半導體缺陷之原因之狀態發生，因此，需要有抑制由噴灑板所產生之微粒之技術。

本發明之課題係在製造至少具備第1相和第2相而在第1相和第2相間來設置境界之複合燒結體時，可以提高複合燒結體之尺寸精度，並且，還提高生產效率。

此外，本發明之課題係在製造至少具備第1相成形部和第2相成形部而在第1相成形部和第2相成形部間來設置境界之複合成形體時，可以提高複合成形體之尺寸精度。

【用以解決課題的手段】

第1形態之發明，係製造至少具備第1相和第2相而在



五、發明說明 (3)

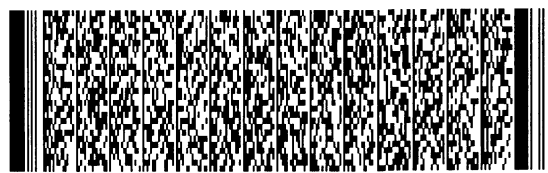
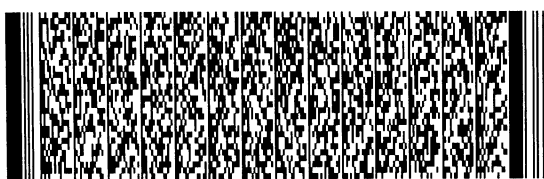
第1相和第2相間來設置境界之複合燒結體之製造方法，其特徵為：在得到包含第1相和第2相之複合成形體時，藉由透過澆鑄包含可燒結之無機物之粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體，對於該漿體進行凝膠化，而進行固化，以便於至少成形第1相，藉由燒結該複合成形體而得到複合燒結體。

此外，本發明所關係之複合燒結體，其特徵為：藉由該方法而得到。

此外，本發明係製造至少具備第1相成形部和第2相成形部而在第1相成形部和第2相成形部間來設置境界之複合成形體之製造方法，其特徵為：藉由透過澆鑄包含可燒結之無機物之粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體，對於該漿體進行凝膠化，而進行固化，以便於至少成形第1相成形部。

此外，本發明所關係之複合成形體，其特徵為：藉由該方法而得到。

如果藉由第1形態之發明的話，則能夠在製造複合成形體時，顯著地減低實側值對於成為目的之設計尺寸之差值。例如在以腐蝕保護等來作為目的而形成單邊側面來成為耐腐蝕層之2層構造體之狀態等，希望在設計上，呈部分地增加耐腐蝕層之膜厚。即使是在此種呈部分地改變膜厚之設計之狀態下，也可以在本發明，以極為接近設計值之形狀而得到成形體。此外，可以藉由燒結該複合成形體而對於第1相和第2相來進行共燒結，以便於減少一直到得



五、發明說明 (4)

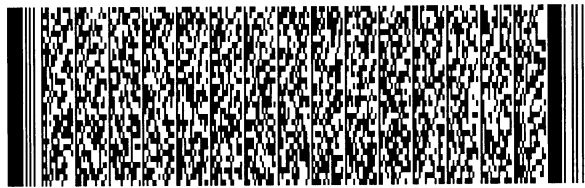
到製品為止之燒結次數，提高複合燒結體之生產效率，並且，也能夠使得所得到之複合燒結體之尺寸精度變高。此外，可以藉由漿體之調製條件，而獨立地控制例如多孔度、結晶之種類或構造、熱膨脹等之物性。

此外，第2形態之發明，係關於一種耐蝕性元件，其特徵為：具備：設置細孔之陶瓷製本體以及設置在本體細孔側之內壁面上而面對著細孔之最內層；該最內層係由耐蝕性陶瓷所構成，細孔直徑係0.1mm以上、2mm以下，細孔長度係2mm以上。

例如噴灑板之細孔，係成為所謂直徑2mm以下、長度2mm以上之細長狀，在這當中，通過鹵素系腐蝕性氣體而供應氣體至晶圓上時，來自細孔內壁面之微粒發生係變得比較顯著。認為這個係由於細孔直徑小而特別容易產生根據細孔內壁面之加工損傷所造成之微粒發生之緣故。

相對於此，在第2形態之發明，在細孔直徑成為2mm以下、細孔長度成為2mm以上之狀態下，可以藉由設置面對著細孔之耐蝕性陶瓷層而顯著地減低微粒之發生。特別是得知：此種最內層之作用效果係相當顯著於細孔之直徑成為2mm以下並且長度成為2mm以上之形態之狀況下。認為這個係由於在細孔成為一定以上細長之狀態下，使得起因於細孔內壁面之損傷所造成之微粒之發生來變得顯著之緣故。

此外，第3形態之發明，係關於一種製造具備設置細孔之本體以及設置在本體細孔側之內壁面上而面對著細孔



五、發明說明 (5)

之最內層的陶瓷元件。在本方法，藉由在具備形成成形空間之外框以及突出於成形空間內之突起的模子之突起上，附著在燒結後來構成最內層之凝膠鑄造漿體，進行固化，接著，在成形空間內，流入至少在燒結後來構成前述本體之凝膠鑄造漿體，進行固化，以便於得到成形體，藉由燒結該成形體而形成本體及最內層。

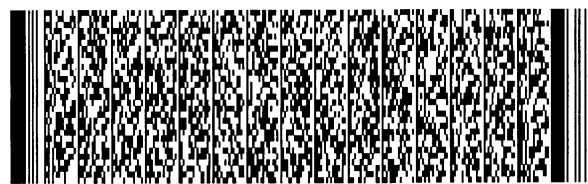
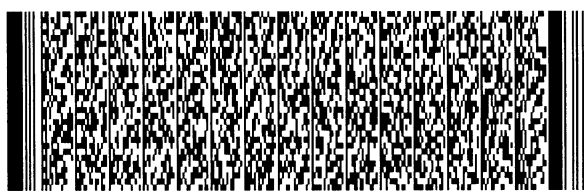
如果藉由該方法的話，則能夠不帶來加工，面對著細長之細孔而形成特定之陶瓷層。並且，不需要藉由例如研削加工而打開許多細孔之所謂煩雜製程，因此，生產效率變高。並且，正如前面敘述，使用凝膠鑄造漿體而得到形成最內層之複合成形體，對此進行燒結，因此，能夠精密地控制最內層厚度之尺寸精度。

以下，就本發明而更加詳細地進行說明。

在本發明，製造至少具備第1相和第2相而在第1相和第2相間來設置境界之複合燒結體。在此，藉由透過澆鑄包含可燒結之無機物之粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體，對於該漿體進行凝膠化，而進行固化，以便於至少成形第1相，而得到複合成形體。

該第1相之成形方法係稱為所謂凝膠鑄造法。凝膠鑄造法係在澆鑄包含陶瓷、金屬粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體後，藉由利用溫度條件或交聯劑之添加等而對於該漿體進行凝膠化，來進行固化，以便於得到成形體之粉體成形體之製造方法。

此種凝膠鑄造法係係知道作為粉末成形體之製造方



五、發明說明 (6)

法。但是，並不知道：在具有第1相成形部和第2相成形部之複合成形體之成形時，藉由凝膠鑄造法而成形第1相。接著，也不知道：藉由對於這樣所得到之複合成形體，進行共燒結，而得到複合燒結體。

以下，例舉具體之實施形態。本發明之複合燒結體係具備第1相和第2相。第1相之材質和第2相之材質係可以相同，也可以不相同。但是，最好是第1相之材質和第2相之材質互相成為不同。

第1相和第2相之形態係並無特別限定。在適當之實施形態，正如圖4(a)所示，層積基體3和膜2。在該狀態下，基體3係可以是第1相，膜2也可以是第1相。但是，正如圖4(b)所示，也會有第1相12和第2相13皆成為塊狀而相互地成為一體化之狀態發生。

本發明之複合燒結體係除了第1相和第2相以外，還可以具備1個或複數個燒結體相。這些其他之燒結體相之形態係並無限定，但是，最好是層積第1相和第2相。此外，其他之燒結體相係可以鄰接於第1相，可以鄰接於第2相，也可以鄰接於第1相和第2相兩者。

第1相以外之相形成方法係並無限定。但是，可以例舉前述凝膠鑄造法、冷等壓沖壓法、滑動鑄造法、漿體浸漬法、刮刀法和射出成形法。此外，第1相和第2相間之成形順序係也並無限定。也就是說，可以藉由凝膠鑄造法而成形第1相後，藉由凝膠鑄造法或其他方法而成形第2相，製造複合成形體。或者是可以在藉由凝膠鑄造法或其他方



五、發明說明 (7)

法而成形第2相後，將該成形體，放入至模子中，藉由凝膠鑄造法而成形第1相。

具體地說，正如圖1所示，可以先成形第2相。也就是說，藉由凝膠鑄造法或其他方法而成形第2相。接著，秤量第1相之材料，進行濕式混合及攪拌，製造漿體。接著，將第2相之成形體，放入至模子中，澆鑄第1相用漿體，進行硬化，而製造複合成形體。接著，對於該複合成形體，進行離模，進行脫溶媒、脫脂及燒結。

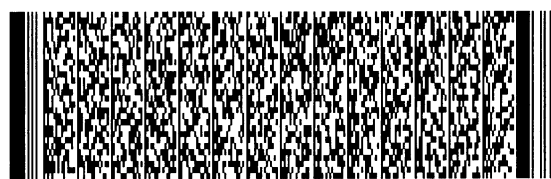
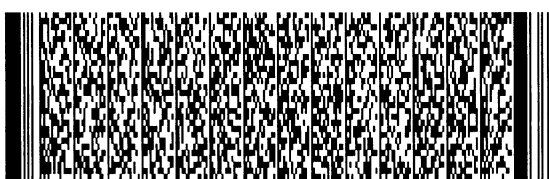
此外，正如圖2所示，可以先成形第1相。也就是說，秤量第1相用材料，進行濕式混合及攪拌，得到漿體。澆鑄該第1相用漿體，進行硬化，得到第1相成形部。對於該第1相成形部，成形第2相，而得到複合成形體。

特別最好是正如圖3所示，在藉由凝膠鑄造法而成形第2相後，在收納第2相成形部之模子中，澆鑄第1相用漿體，進行凝膠鑄造成形。在該狀態下，複合成形體及複合燒結體之尺寸精度係變得特別高，並且，在複合燒結體，第1相和第2相間之剝離強度係變得特別高。

在本發明，所謂成形體及燒結體之尺寸精度，係表示設計尺寸和實際所得到之成形體或燒結體之尺寸間之差值。這個係包含以下之2種狀態。

(1) 設計尺寸和實際所得到之成形體或燒結體之尺寸平均值間之差值

也就是說，在成形體或燒結體，隨著場所不同而使得尺寸測定值，發生變動。接著，實測尺寸之平均值和設計



五、發明說明 (8)

值間之差值小，係表示尺寸精度高。

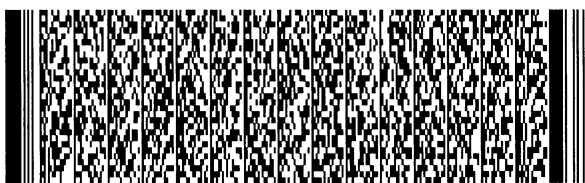
特別是在成形第1相之際，在厚度之設計值變大時，設計值和實測值間之差值係容易變大。但是，可以藉由利用凝膠鑄造法而成形第1相，以便於減低在第1相之厚度之設計值和實測值（平均值）間之差值。

特別是在本發明，可以使得第1相之厚度（圖4（a）之TA或TB）成為0.5mm以上，甚至可以成為1.0mm以上，能夠在該狀態下，也減低厚度之設計值和實測值（平均值）間之差值。

(2) 實際所得到之成形體之尺寸不均

在成形體或燒結體，隨著場所不同而使得尺寸測定值，發生變動。接著，實測尺寸之不均小，係表示尺寸精度高。可以藉由利用凝膠鑄造法而成形第1相，以便於減低在第1相之厚度實測值之不均。

作為用以生成本發明之複合成形體和複合燒結體之可燒結之無機物粉體，係可以是藉由加熱而進行燒結來生成燒結體之成形用粉末，並無特別限制。無機物粉體，係在典型上，成為陶瓷粉末、金屬粉末、陶瓷—金屬複合材料粉末以及這些之混合粉末。作為陶瓷，係可以例舉氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、二氧化矽、氧化鎂、鐵素體、堇青石、三氧化二釷等之稀土類元素之氧化物等之氧化物系陶瓷；鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鋯石酸鉛、稀土類元素之水錳礦、稀土類元素之鉻鐵礦等之複合氧化物；氮化鋁、氮化矽、矽鋁氧氮等之氮化物系陶瓷；碳化矽、碳化硼、碳



五、發明說明 (9)

化鎢等之碳化物系陶瓷；氟化鋁、氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇、氟化鋇等之氟化物系陶瓷。此外，作為金屬，係可以例舉鐵、不鏽鋼和羰基鐵等之鐵系金屬、鈦、銅、鋁等之非鐵金屬或非鐵金屬之合金。此外，作為無機物粉末，係也可以例舉石墨、玻璃、碳。

凝膠鑄造法係可以例舉以下之方法。

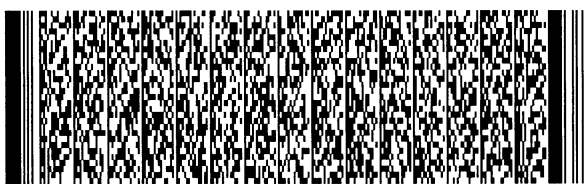
(1) 將無機物粉體和成為凝膠化劑之聚乙炔醇、環氧樹脂、苯酚樹脂等之預聚體，一起分散在分散媒中，調製漿體，在澆鑄後，藉由利用交聯劑而呈三次元地進行交聯及凝膠化，以便於固化漿體。

(2) 藉由對於具有反應性官能基之有機分散媒和凝膠化劑，進行化學結合，而固化漿體。該方法係記載於本申請人之日本特開2001-335371號公報。

在該方法，最好是使用具有2個以上之反應性官能基之有機分散媒。此外，還最好是全分散媒中之60質量%以上之具有反應性官能基之有機分散媒。

具有反應性官能基之有機分散媒之20°C下之黏度係最好是20cps以下，凝膠化劑之20°C下之黏度係最好是3000cps以下。具體地說，最好是對於具有2個以上之酯基之有機分散媒以及具有異氰酸酯基及/或異硫氰酸酯基之凝膠化劑，進行化學結合，而固化漿體。

有機分散媒係必須滿足2個條件：成為能夠和凝膠化劑進行化學結合而固化漿體之液狀物質；以及，成為能夠形成容易澆鑄之高流動性之漿體之液狀物質。



五、發明說明 (10)

為了和凝膠化劑進行化學結合而固化漿體，因此，必須在分子內，具有能夠和反應性官能基、也就是氫氧基、羧基和胺基之凝膠化劑來形成化學鍵之官能基。

前述有機分散媒係可以具有至少一個反應性官能基，為了得到更加充分之固化狀態，因此，最好是使用具有2個以上之反應性官能基之有機分散媒。

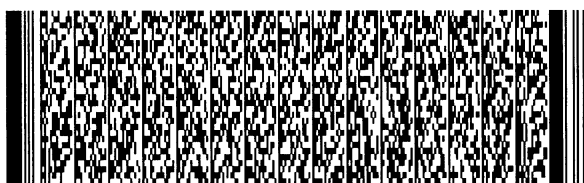
作為具有2個以上之反應性官能基之液狀物質，係考慮例如多元醇（例如乙二醇之二醇類、例如甘油之三醇類）、多鹽基酸（二羧酸類等）。

此外，分子內之反應性官能基係並不一定必須是同種類之官能基，也可以是不同之官能基。此外，反應性官能基係可以大多例如是聚乙二醇。

另一方面，為了形成容易澆鑄之高流動性之漿體，因此，最好是儘可能地使用黏度低之液狀物質，特別最好是使用20℃下之黏度成為20cps以下之物質。

會有既述之多元醇或多鹽基酸藉由氫鍵之形成而使得黏度變高之狀態發生，因此，即使是例如可能固化漿體，也會有不適合作為反應性分散媒之狀態發生。因此，最好是使用多鹽基酸酯（例如二甲基戊二酸等）、多元醇之酸酯（例如三醋精等）等之具有2個以上之酯基之酯類，來作為前述有機分散媒。

由於酯類係比較穩定，能夠和反應性高之凝膠化劑，來充分地進行反應，黏度也低，因此，滿足前述2個條件之緣故。特別是整體碳數目成為20以下之酯係成為低黏



五、發明說明 (11)

度，因此，可以適合使用來作為反應性分散媒。

在該實施形態，可以併用非反應性分散媒。作為該分散媒，係最好是醚、烴和甲苯等。

此外，即使是在使用有機化合物來作為非反應性分散媒之狀態下，如果由確保和凝膠化劑間之反應效率之觀點來看的話，最好是在全部分散媒中，含有反應性分散媒60質量%以上，更加理想是含有85質量%以上。

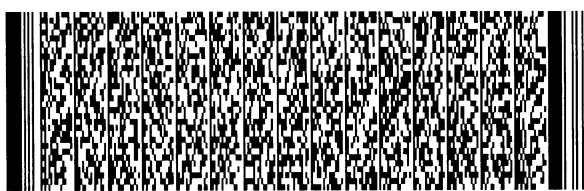
反應性凝膠化劑之例子係記載於日本特開2001-335371號公報上。

具體地說，該反應性凝膠化劑係可以和分散媒進行化學結合而固化漿體之物質。因此，本發明之凝膠化劑係可以是在分子內而具有能夠和分散媒進行化學反應之反應性官能基者，例如可以是藉由單體、低聚物和交聯劑之添加而呈三次元地進行交聯之預聚體（例如聚乙烯醇、環氧樹脂、苯酚樹脂等）等之任何一種。

但是，如果由確保漿體流動性之觀點來看的話，則前述反應性凝膠化劑係最好是具體地使用20℃下之黏度成為3000cps以下之物質。

一般而言，平均分子量之預聚體和聚合物係黏度高，因此，在本發明，最好是使用分子量更加小於這些之具體之平均分子量（藉由GPC法所造成的）成為2000以下之單體或低聚物。

此外，在此所謂「黏度」係表示凝膠化劑本身之黏度（凝膠化劑10%時之黏度），並非表示市面上販賣之凝膠



五、發明說明 (12)

化劑稀釋溶液（例如凝膠化劑之水溶液等）之黏度。

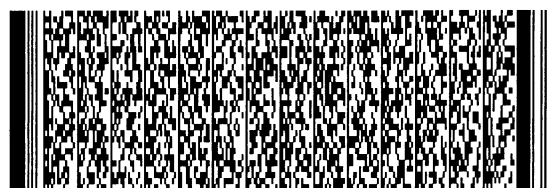
本發明之凝膠化劑之反應性官能基係最好是考量和反應性分散媒間之反應性而適當地進行選擇。例如在使用反應性比較低之酯類來作為反應性分散媒之狀態下，最好是選擇具有反應性高之異氰酸酯基（ $-N=C=O$ ）及／或異硫氰酸酯基（ $-N=C=S$ ）之凝膠化劑。

一般而言，異氰酸酯類係和二醇類或二胺類進行反應，但是，正如已經敘述的，二醇類係大多為高黏度者，二胺類係反應性過高，會有在澆鑄前而漿體進行固化之狀態發生。

由此種觀點來看的話，則最好是藉著由酯所構成之反應性分散媒和具有異氰酸酯基及／或異硫氰酸酯基之凝膠化劑間之反應而固化漿體；為了得到更加充分之固化狀態，因此，最好是藉由具有2個以上之酯基之反應性分散媒和具有異氰酸酯基及／或異硫氰酸酯基之凝膠化劑間之反應而固化漿體。

作為具有異氰酸酯基及／或異硫氰酸酯基之凝膠化劑，係可以列舉例如MDI（4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯）系異氰酸酯（樹脂）、HDI（六亞甲基二異氰酸酯）系異氰酸酯（樹脂）、TDI（甲苯異氰酸酯）系異氰酸酯（樹脂）、IPDI（異佛爾酮異氰酸酯）系異氰酸酯（樹脂）、異硫氰酸酯（樹脂）等。

此外，最好是考慮和反應性分散媒間之相容性等之化學特性，而在前述基本化學構造中，導入其他官能基。例



五、發明說明 (13)

如在和由酯所構成之反應性分散媒來發生反應之狀態下，如果由提高和酯間之相溶性而提高混合時之均質性之方面來看的話，則最好是導入親水性官能基。

此外，可以在凝膠化劑之分子內，含有異氰酸酯基或異硫氰酸酯基以外之反應性官能基，也可以混合及存在異氰酸酯基和異硫氰酸酯基。此外，正如聚異氰酸酯，也可以存在許多之反應性官能基。

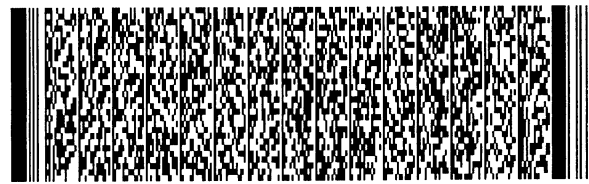
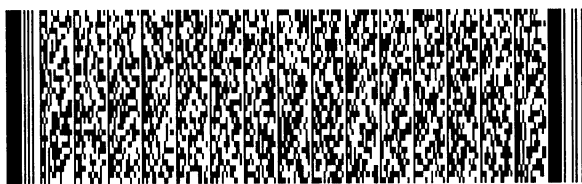
第1相和第2相用之成形用漿體係可以正如以下而進行製造。

(1) 在分散媒，分散無機物粉體而成為漿體後，添加凝膠化劑。

(2) 藉由在分散媒，同時添加及分散無機物粉體和凝膠化劑，而製造漿體。

在考量澆鑄時之作業性時，20℃下之漿體黏度係最好是30000cps以下，更加理想是20000cps以下。漿體黏度係除了已經敘述之反應性分散媒或凝膠化劑之黏度以外，還可以藉由粉體之種類、分散劑之量、漿體濃度（相對於漿體整體體積之粉體體積%）而進行調整。

但是，如果漿體濃度過低的話，則成形體之密度降低，以致在成形體之強度降低、乾燥・燒結時之破裂發生或隨著收縮率之增加所造成之變形等之問題產生之方面，變得不理想。因此，通常，漿體濃度係最好是25~75體積%，在考慮使得由於乾燥收縮所造成之破裂變少時，則更加理想是35~75體積%。



五、發明說明 (14)

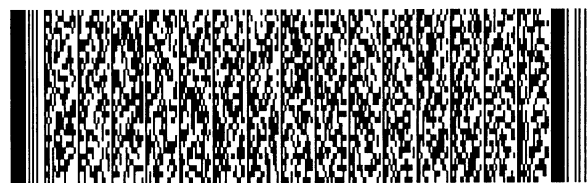
此外，可以在成形用漿體，加入例如用以促進分散媒和凝膠化劑間之反應之觸媒、用以使得漿體之調製變得容易之分散劑、消泡劑、界面活性劑、或者是用以提高燒結體特性之燒結助劑等。

在適當之實施形態，第1相和第2相間之 1500°C 下之熱膨脹係數差，係 $0.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。在該狀態下，可以在燒結後，有效地防止複合燒結體之剝離或破裂，使得製造良品率變高。

此外，在適當之實施形態，第1相之厚度和第2相之厚度係不相同，在第1相和第2相中之厚度相對比較大之相、其在 1500°C 之熱膨脹係數，係更加大於厚度相對比較小之相。在此，所謂第1相、第2相之厚度，係指對於境界而大概呈垂直之方向之尺寸。例如在圖4(a)之例子，使得對於第1相2和第2相3間之境界4而大概呈垂直方向之尺寸TA、TB，成為各相之厚度。此外，在圖4(b)之例子，使得對於第1相12和第2相13間之境界4而大概呈垂直方向之尺寸TA、TB，成為各相之厚度。

也就是說，發現在厚度大之相具有高熱膨脹係數之狀態下，於燒結後，不容易產生剝離或破裂。得知在該狀態下，即使是第1相和第2相間之熱膨脹係數差成為 $1.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上，也不容易產生剝離或破裂。

在該實施形態，如果由成形體處理之容易度來看的話，厚度相對比較大之相之厚度係最好是 2mm 以上，更加理想是 4mm 以上。厚度相對比較大之相之厚度係並無上



五、發明說明 (15)

限。但是，在考慮厚度相對比較大之相之燒結性時，則最好是使得呈3次元地變得最薄之方向之厚度，成為100mm以下。此外，厚度相對比較大之相和比較小之相間之比值（厚度大之膜厚／厚度小之膜厚）係最好為4以上，更加理想是6以上。

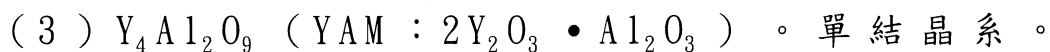
本發明之複合燒結體，係具有所謂即使是在第1相和第2相間之境界面積大之狀態下也不容易在第1相和第2相間來產生剝離之特徵；藉此而適合在大面積之複合燒結體之製造上。在藉由本發明所造成之方法中，也可以製造第1相和第2相間之境界面積成為100cm²以上之複合體，例如也能夠製造6400cm²者。

本發明係對於以下材質之複合燒結體，變得特別地適合。也就是說，第1相和第2相中之某一邊係包含氧化鋁之陶瓷，另外一邊係包含三氧化二釷・氧化鋁複合氧化物之陶瓷。

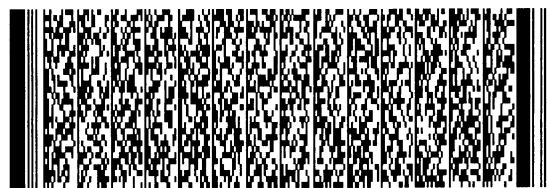
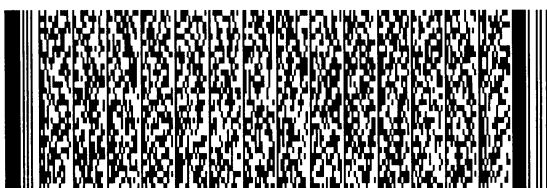
在包含三氧化二釷・氧化鋁複合氧化物之陶瓷，該複合氧化物係包含以下者。



以3:5之比例而含有三氧化二釷和氧化鋁，具有石榴石結晶構造。



除了三氧化二釷・氧化鋁複合氧化物以外，也可以包含添加成分或不純物。但是，除了三氧化二釷・氧化鋁複



五、發明說明 (16)

合氧化物以外之成分比例係最好是10重量%以下。

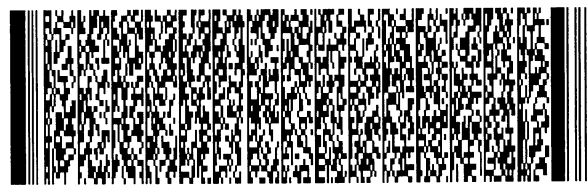
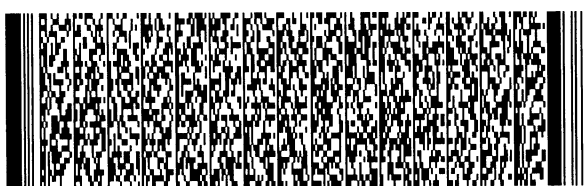
此外，可以在前述包含氧化鋁之陶瓷中，含有前述三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物、尖晶石型化合物、鋳化合物和稀土類化合物。在該狀態下，在三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物、尖晶石型化合物、鋳化合物和稀土類化合物之含有量過多時，會導致熱傳導及材質強度之降低，因此，含有量係最好是合計成為10重量%以下，更加理想是3重量%~7重量%。

即使是在包含氧化鋁之陶瓷和三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物中之任何一種，也可以包含第3成分之粉末。此種第3成分係最好是在石榴石相而取代三氧化二鈮或氧化鋁之成分。作為此種成分，係可以例舉以下。

La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、
 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 La_2O_3 、 MgO 、 CaO 、
 SrO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3

藉由對於正如前面敘述所得到之複合成形體，進行燒結，而得到本發明之複合燒結體。在此，燒結溫度、氣氛、升溫速度、降溫速度和在最高溫度之保持時間，係應該藉由構成複合成形體之材質而決定。但是，在陶瓷之狀態下，一般最好是1300~2000℃。此外，在對於包含三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物之陶瓷來進行燒結之狀態下，最好是成為1400~1700℃。

接著，就第2、第3形態之發明之適當之實施形態而進行敘述。



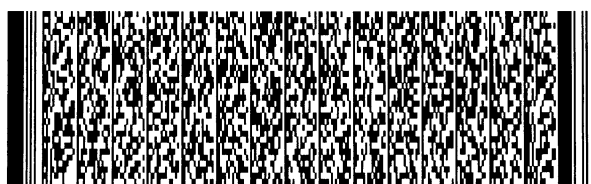
五、發明說明 (17)

在第2、第3形態之發明，作為構成最內層之耐蝕性陶瓷，係可以例舉氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、二氧化矽、氧化鎂、鐵素體、堇青石、三氧化二釷等之稀土類元素之氧化物等之氧化物系陶瓷；鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鋯石酸鉛、稀土類元素之水錳礦、稀土類元素之鉻鐵礦等之複合氧化物；氮化鋁、氮化矽、矽鋁氧氮等之氮化物系陶瓷；碳化矽、碳化硼、碳化鎢等之碳化物系陶瓷；氟化鈹、氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇、氟化鋇等之氟化物系陶瓷。特別最好是前述包含三氧化二釷·氧化鋁複合氧化物之陶瓷。

在第2、第3形態之發明，如果由前述發明之作用效果之觀點來看的話，更加理想是細孔直徑成為1mm以下。此外，更加理想是細孔長度成為2.4mm以上。

此外，在理想之實施形態，最內層厚度係1 μ m以上，可以藉此而更進一步地減低細孔內壁面之微粒產生量。由該觀點來看的話，更加理想是使得最內層厚度成為50 μ m以上。此外，藉由使得最內層厚度成為2mm以下，而使得利用後面敘述之最內層之凝膠鑄造法所造成之形成，變得更加地容易。

在理想之實施形態，最內層係包含釷-鋁·石榴石，耐蝕性元件中之至少接合在最內層上之部分之材質係含有氧化鋁50重量%。在該狀態下，耐蝕性元件中之接合在最內層上之部分之材質，係除了氧化鋁以外，也可以含有前述三氧化二釷·氧化鋁複合氧化物、尖晶石型化合物、鋯化合物和稀土類化合物。



五、發明說明 (18)

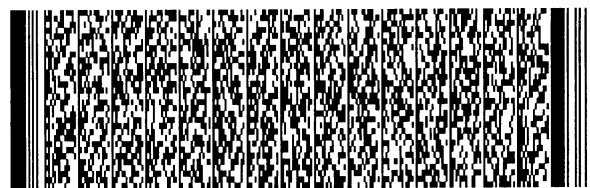
此外，本發明係製造具備設置細孔之本體以及設置在本體細孔側之內壁面上而面對著前述細孔之最內層的陶瓷元件之方法，其特徵為：藉由在具備形成成形空間之外框以及突出於成形空間內之突起的模子之突起上，附著在燒結後來構成最內層之凝膠鑄造漿體，進行固化，接著，在成形空間內，流入至少在燒結後來構成本體之凝膠鑄造漿體，進行固化，以便於得到成形體，藉由燒結該成形體而形成本體及最內層。

如果藉由此種製造方法的話，則能夠在設置細孔之陶瓷元件，容易以高尺寸精度而成形面對著細孔之最內層，能夠使得最內層之膜厚，成為一定。

此外，前述第1形態之發明記載，係可以全部適用在第2和第3形態之發明。也就是說，在第2和第3形態之發明，在使得最內層成為第1相而本體成為第2相之狀態下，有關於第1相和第2相之記載，係可以全部適用在陶瓷元件和耐蝕性元件上。

以下，圖5及圖6係示意地顯示第1、第2和第3發明之實施例之製造製程之各個作業之剖面圖，圖7係顯示本實施例之製法之流程圖。在基本上，該製法係第1發明之實施形態，因此，能夠轉用其說明。

在本例子，第1相係構成陶瓷元件24、24A之最內層，第2相係構成本體19A。也就是說，秤量第1相（最內層）用原料，混合所秤量之第1相原料，進行攪拌及澆鑄。另一方面，準備圖5(a)所示之模子15。該模子15係準備外



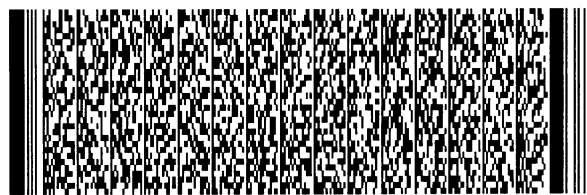
五、發明說明 (19)

框15a及既定個數之插銷15b，使得插銷15b突出於成形空間16。最好是在該階段，澆鑄陶瓷凝膠鑄造原料17至一定高度為止（圖5（b））。

接著，藉由在突起15b之外表面，附著第1相之凝膠鑄造原料，而正如圖5（c）所示，形成附著層18。附著層18之形成方法係並無特別限定。最好是使用毛刷、刷子等之塗敷裝置，而將凝膠鑄造原料，附著在插銷之表面上。此外，塗敷次數係可以是1次，但是，也可以藉由增加塗敷次數，而使得附著層之厚度和最內層之厚度變大。突起之形態係也可以是能夠形成細孔之形態，而並無特別之限定。

另一方面，將用以形成第2相之凝膠鑄造原料，澆鑄在模子15之成形空間16內，生成圖5（d）所示之第2相。接著，硬化該第2相，對於所得到之成形體，進行離模，由成形體而除去溶媒。在此，第1相之原料、第2相之原料之組成、濃度、製作方法等之各種條件，係正如在第1形態之發明項目所說明的。

接著，藉由對於成形體，進行脫脂及燒結，而得到圖6（a）所示之燒結體24。燒結體24係具備：本體19A（第2相）、設置在本體19A之既定個數之最內層18A（第1相）以及表面相17。接著，在燒結體24，藉由平面研削加工而除去細孔20之閉塞部分，得到圖6（b）所示之燒結體製品24A。燒結體24A係具備：本體19A、貫通本體19A之許多細孔20A、面對著細孔20A之最內層21、以及表面層17A。



五、發明說明 (20)

【實施方式】

【實施例】

(第1發明之實驗A：實驗編號1~9)

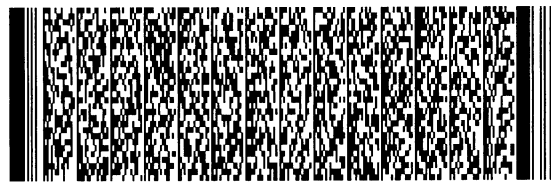
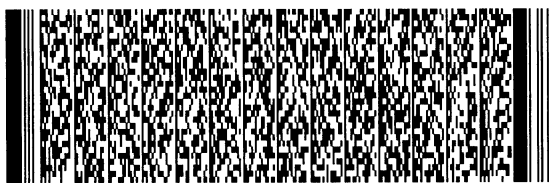
(實驗編號1)

製造圖4(a)所示之形狀之複合燒結體1。在本例子，皆藉由凝膠鑄造法而連續地成形氧化鋁基體3及YAG(鈮-鋁·石榴石)膜2。

具體地說，在球磨機中，混合氧化鋁粉末(住友電工株式會社(股份有限公司)製、「AES-11C」)100重量份、二甲基戊二酸(反應性分散媒)25重量份和脂肪族聚異氰酸酯(凝膠化劑)5重量份，得到氧化鋁基體用漿體。在將該漿體澆鑄至成形模後，藉由放置一定時間，進行凝膠化及固化，而製作氧化鋁基體用成形部。氧化鋁基體厚度之設計值係10.0mm。成形體係成為縱長70mm、橫寬70mm之正方形。

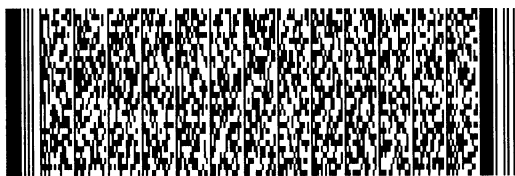
此外，秤量鈮-鋁·石榴石粉末100重量份、二甲基戊二酸(反應性分散媒)27重量份和脂肪族聚異氰酸酯6重量份，在球磨機中，進行混合及分散，得到YAG膜用漿體。將該漿體澆鑄至成形模中，進行硬化，得到YAG膜用成形部。YAG膜厚度之設計值係1.0mm。

對於所得到之複合成形體，進行離模，在250℃，進行5小時之熱處理，進行脫溶媒，在1000℃，進行2小時之熱處理，進行脫脂，接著，在1600℃，進行6小時之熱處理，進行燒結，得到複合燒結體。



五、發明說明 (21)

就所得到之複合燒結體而言，分別以5點而測定氧化鋁基體3之膜厚和YA膜2之膜厚，算出平均膜厚 (mm) 和膜厚偏差 (%)。膜厚偏差係 (最大膜厚 - 最小膜厚) / 平均膜厚。此外，就氧化鋁基體和YA膜而言，分別藉由阿基米得法而測定開氣孔率 (%)。此外，藉由Sebascham (西巴斯強) 試驗而測定YAG膜之剝離強度。將測定結果顯示在表1。



五、發明說明 (22)

【表 1】

實驗編號	製作方法			氧化鋁基體				特性			
	氧化鋁基體製法	YAG 膜製作時之氧化鋁基體之狀態	YAG 膜製法	平均膜厚 (mm)	膜厚偏差	開氣孔率 (Vol%)	膜厚 (mm)	膜厚偏差	開氣孔率 (Vol%)	剝離強度 (MPa)	
1	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	10.3	0.002	0	0.99	0.051	0	>50	
2	CIP	成形體	凝膠鑄造	11.8	0.22	0.1	1.02	0.059	0	>50	
3	滑動鑄造	成形體	凝膠鑄造	8.9	0.03	1.6	0.98	0.071	0	>50	
4	凝膠鑄造	成形體	滑動鑄造	10.1	0.0018	0	0.3	0.333	2.5	>50	
5	滑動鑄造	成形體	滑動鑄造	8.5	0.025	1.6	0.4	0.300	2.6	>50	
6	CIP	成形體	滑動鑄造	11.3	0.24	0.1	0.3	0.433	2.5	>50	
7	凝膠鑄造	燒結體	電漿熔射	10.2	0.002	0	0.3	0.333	4.2	43	
8	CIP	燒結體	電漿熔射	11.7	0.28	0.1	0.2	0.400	4.6	40	
9	滑動鑄造	燒結體	電漿熔射	8.7	0.031	1.5	0.2	0.350	4.5	44	



五、發明說明 (23)

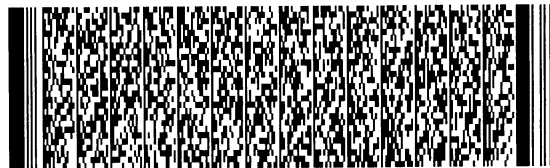
(實驗編號2~6)

製造由相同於實驗1之同樣材質所構成之複合燒結體。但是，在實驗2，藉由冷等壓沖壓法(CIP)而成形氧化鋁基體，藉由凝膠鑄造法而成形YAG膜。在實驗3，藉由滑動鑄造法而成形氧化鋁基體，藉由凝膠鑄造法而成形YAG膜。在實驗4，藉由凝膠鑄造法而成形氧化鋁基體，藉由漿體浸漬而成形YAG膜。在實驗5，藉由滑動鑄造法而成形氧化鋁基體，藉由漿體浸漬而成形YAG膜。在實驗6，藉由CIP法而成形氧化鋁基體，藉由漿體浸漬而成形YAG膜。

在此，在藉由CIP而成形氧化鋁基體時，混合相同於實驗1之同樣氧化鋁粉末100重量份和聚乙烯醇(12%溶液)4重量份，以 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 而進行乾式沖壓，以 $2\text{噸}/\text{cm}^2$ 而進行冷等壓沖壓。在藉由滑動鑄造而成形氧化鋁基體時，在球磨機，混合相同於實驗1之同樣氧化鋁粉末100重量份和CMC(羧基甲基纖維素)0.4重量份以及水35重量份，進行鑄入成形及離模。在對於YAG膜進行漿體浸漬時，秤量鈮-鋁·石榴石粉末100重量份、聚乙烯醇(12%溶液)10重量份及水20重量份，進行球磨機混合，而得到漿體。接著，在該漿體，浸漬氧化鋁基體用成形體，而得到複合成形體。相同於實驗1而燒結這些各個之複合成形體，得到各個例子之複合燒結體。

(實驗編號7、8、9)

在實驗7、8、9，分別藉由凝膠鑄造法、CIP和滑動鑄造法而成形氧化鋁基體，藉由在 1000°C 進行2小時之脫



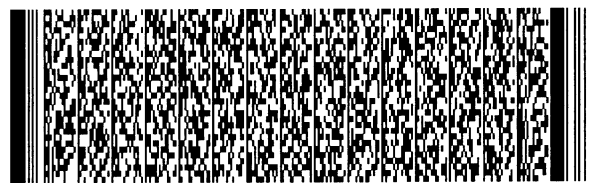
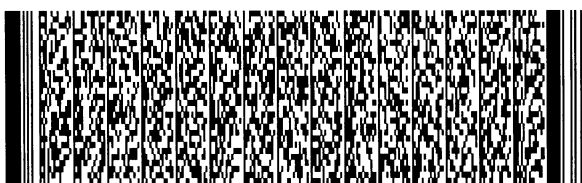
五、發明說明 (24)

脂，在 1600°C 進行6小時之燒結，而得到各個氧化鋁基體（燒結體）。接著，在各個氧化鋁基體上，藉由電漿熔射法而成形YAG膜。在電漿熔射時，混合 Y_2O_3 粉末（日本研磨劑「PC-YH」）57重量%和 Al_2O_3 （昭和電工株式會社（股份有限公司）製「K-16T」）之各種粉末，得到混合粉末，在各個燒結體上，進行電漿熔射，得到複合成形體。接著，對於各個複合成形體，在 1600°C ，進行6小時之熱處理，得到各個複合燒結體。

在本發明內之實驗1，於複合成形體，藉由凝膠鑄造法而成形氧化鋁基體和YAG膜兩者。在該狀態下，基體和膜之平均膜厚係接近設計值，並且，也抑制膜厚偏差，剝離強度也變高。在實驗2、3，YAG膜之膜厚尺寸精度變高，並且，膜剝離強度也變高。此外，在實驗1~3，膜開孔率係非常低。在本發明內之實驗4，氧化鋁基體之尺寸精度高，膜剝離強度也變高。在本發明外之實驗5、6，膜剝離強度係變高，但是，氧化鋁基體和YAG膜之尺寸精度係皆變低，特別是YAG膜之膜厚係非常小。在本發明外之實驗7、8、9，YAG膜之尺寸精度係變低，開氣孔率變大，並且，剝離強度也變低。

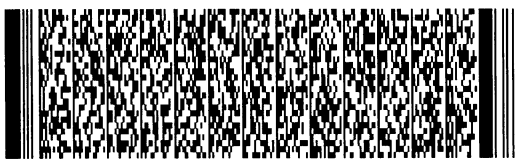
(第1發明之實驗B)

正如表2之各個實驗編號所示，製造各個複合燒結體。但是，基體材質係成為氧化鋁和5重量%尖晶石之混合物，基體厚度之設計值係成為10mm。YAG膜之材質係成為鈮-鋁·石榴石，厚度設計值係成為1mm。氧化鋁基體



五、發明說明 (25)

係藉由凝膠鑄造法或CIP法而相同於實驗A，來進行成形。YAG膜係藉由凝膠鑄造法、漿體浸漬法或電漿熔射法而相同於實驗A，來進行成形。所得到之複合成形體係相同於實驗A，來進行燒結。在此，氧化鋁基體和YAG膜間之界面面積係正如表2所示而進行改變。測定所得到之各個複合燒結體之各種特性，將結果顯示在表2。



五、發明說明 (26)

【表 2】

實驗編號	製作方法			界面面積 (cm ²)	特性						
	氧化鋁基體製法	YAG 膜製作時之氧化鋁基體之狀態	YAG 膜製法		氧化鋁基體		YAG 膜				
				平均膜厚 (nm)	膜厚偏差	開氣孔率 (Vol%)	膜厚 (nm)	膜厚偏差	開氣孔率 (Vol%)	裂縫剝離	
1	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	100	10	0.002	0	1.01	0.005	0	○
2	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	200	10.2	0.002	0.1	1	0.050	0	○
3	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	400	9.8	0.002	0	0.99	0.005	0	○
4	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	800	9.9	0.001	0	1.01	0.004	0	○
5	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	1600	10	0.001	0.1	1	0.003	0	○
6	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	3200	10.2	0.002	0	1	0.003	0	○
7	凝膠鑄造	成形體	凝膠鑄造	6400	10.1	0.002	0	1.01	0.003	0	○
8	CIP	成形體	滑動鑄造	50	11.8	0.24	0.2	0.3	0.432	2.5	○
9	CIP	成形體	滑動鑄造	100	11.8	0.26	0.3	0.2	0.335	2.6	×
10	CIP	燒結體	電漿熔射	50	11.7	0.28	0.2	0.2	0.401	4.6	○
11	CIP	燒結體	電漿熔射	100	11.9	0.24	0.3	0.3	0.356	4.6	×



五、發明說明 (27)

在本發明內之實驗1~7，氧化鋁基體和YAG膜之各個尺寸精度係不僅變高，也並無發現YAG膜之剝離或破裂。在實驗8、9，氧化鋁基體之尺寸精度變低，並且，YAG膜係無法形成厚膜。此外，在實驗9，界面面積係成為 100cm^2 ，但是，在YAG膜，產生破裂和剝離。相對於此，在本發明，正如實驗1~7所示，即使是界面面積成為 100cm^2 以上、特別是所謂 6400cm^2 之大面積，也並無在YAG膜，發現破裂或剝離。即使是在實驗10、11，氧化鋁基體之尺寸精度變低，並且，無法使得YAG膜之厚度變大。此外，在實驗11，界面面積係成為 100cm^2 ，但是，在YAG膜，產生破裂和剝離。

(第1發明之實驗C)

相同於實驗A，藉由凝膠鑄造法而連續地成形基體和YAG膜，得到複合成形體。此時，基體3之材質和膜2之材質係正如表3所示而進行變更。接著，燒結各個複合成形體而得到複合燒結體。將由基體3和膜2之各個材質之室溫開始至 1500°C 為止之熱膨脹係數、基體3之熱傳導率和膜2之破裂・剝離產生數，顯示在表3。基體3厚度之設計值係 10mm ，膜2厚度之設計值係 1mm 。



五、發明說明 (28)

【表 3】

實驗編號	基體 3 材料	熱膨脹係數 (ppm ^o C)RT-1500 ^o C	熱傳導係數 W/mk 室溫	膜 2		膜 2 之裂縫・剝離發生率 (不合格數/總數)
				材料	熱膨脹係數 (ppm ^o C)RT-1500 ^o C	
1	Al ₂ O ₃	8.8	33	YAG	9.3	2/10
2	Al ₂ O ₃ +3wt%尖晶石	9	31	YAG	9.3	1/10
3	Al ₂ O ₃ +5wt%尖晶石	9.4	30	YAG	9.3	0/10
4	Al ₂ O ₃ +10wt%尖晶石	9.8	28	YAG	9.3	0/10
5	Al ₂ O ₃ +20wt%尖晶石	10.1	26	YAG	9.3	0/10
6	Al ₂ O ₃ +30wt%尖晶石	10.3	24	YAG	9.3	0/10
7	Al ₂ O ₃	8.8	33	8mol YSZ	10.5	10/10
8	Al ₂ O ₃ +3wt%尖晶石	9	31	8mol YSZ	10.5	10/10
9	Al ₂ O ₃ +5wt%尖晶石	9.4	30	8mol YSZ	10.5	10/10
10	Al ₂ O ₃ +10wt%尖晶石	9.8	28	8mol YSZ	10.5	10/10
11	Al ₂ O ₃ +20wt%尖晶石	10.1	26	8mol YSZ	10.5	2/10
12	Al ₂ O ₃ +30wt%尖晶石	10.3	24	8mol YSZ	10.5	1/10
13	Al ₂ O ₃ +10wt%8YSZ	9		YAG	9.3	1/10
14	Al ₂ O ₃ +20wt%8YSZ	9.3		YAG	9.3	0/10
15	Al ₂ O ₃ +30wt%8YSZ	9.6		YAG	9.3	0/10
16	Al ₂ O ₃ +10wt%CeO ₂	9.4		YAG	9.3	0/10
17	Al ₂ O ₃ +20wt%CeO ₂	10.3		YAG	9.3	0/10
18	Al ₂ O ₃ +30wt%CeO ₂	10.8		YAG	9.3	0/10
19	高錳紅柱石	5.5	10	YAG	9.3	10/10

結果，在厚度小之膜2方面之熱膨脹係數比較小之狀態下，容易在膜2，產生破裂・剝離。得知：在該狀態下，特別是在基體3和膜2間之熱膨脹係數差成為0.5ppm /



五、發明說明 (29)

°C 以上時，膜2之破裂・剝離產生數目係顯著地增大。相對於此，在厚度大之基體3方面之熱膨脹係數比較大之狀態下，在基體3和膜2間之熱膨脹係數差成為 $0.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、甚至 $1.0\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上之狀況下，也並沒有在膜2，產生破裂・剝離。

(第1、第2、第3發明之實驗D)

製造圖6(b)所示之形狀之複合燒結體24A。在本例子，按照圖7所示之流程圖，皆藉由凝膠鑄造法，而連續地成形由添加氧化鋯之氧化鋁基體19A和YAG(鈮-鋁・石榴石)所構成之最內層21。

(第1相(最內層)用原料之製造)

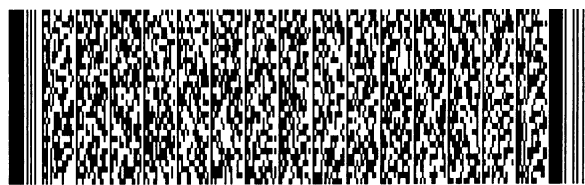
在球磨機中，混合及分散鈮-鋁・石榴石粉末100重量份、脂肪族聚異氰酸酯7重量份、有機多鹽基酸酯25重量份、三乙基胺5重量份和聚順丁烯二酸0.5重量份，得到YAG膜用漿體。

(第2相(本體)用原料之製造)

具體地說，在球磨機中，混合添加氧化鋯之氧化鋁粉末100重量份、脂肪族聚異氰酸酯(凝膠化劑)7重量份、有機多鹽基酸酯25重量份、三乙基胺5重量份和聚順丁烯二酸0.5重量份，得到氧化鋁本體19用原料(漿體)。

(成形體之製造)

考慮燒結之收縮，而在外框直徑 $\phi 480\text{mm}$ 、高度 5mm 之模具底面上，以每縱橫 30mm ，豎立121條之在燒結後成為既定孔徑之直徑之插銷15b。作為第1相用材料，係流入



五、發明說明 (30)

YAG之前述凝膠鑄造漿體而使得厚度成為燒結後之既定尺寸(圖5(b)之17:藉由黏度測試器所測定之黏度係6泊(poise))。然後,在由20分鐘開始至1小時間,改變放置時間,藉由刷子而將YAG之殘餘漿體,塗敷在各個插銷15b之側面上。此時之漿體黏度係無法藉由黏度測試器來進行測定,但是,接近糊膏,隨著時間之經過而使得黏度顯著地提高。在這樣狀態下,直接在空氣中,進行2小時之固化。此外,在比較例之試料,於各個插銷,並無藉由刷子而塗敷前述漿體。

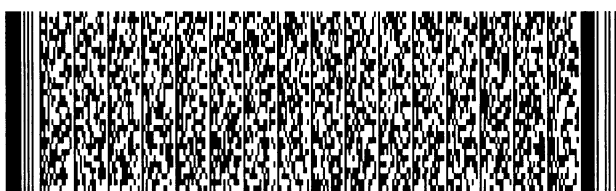
接著,將第2相成形用(本體用)漿體19,由製造開始之30分鐘後,流入至模子內,進行大約2小時之固化,以便在燒結後,成為既定之厚度。藉此而製作氧化鋁本體19A用之成形部19。由模具15而卸下所得到之成形體,在大氣中,進行1晝夜之自然乾燥。

對於所得到之複合成形體,進行離模,在250°C,進行5小時之熱處理及脫溶媒,在1000°C,進行2小時之熱處理及脫脂,接著,在1600°C,進行6小時之熱處理及燒結,得到複合燒結體。

本體19A係由添加直徑 ϕ 400mm、8mol Y2O3之穩定化氧化鋁25重量%之氧化鋁所構成。YAG層17A係直徑 ϕ 400mm。在板面內,在縱橫皆每25mm上,形成具有縱向11個、橫向11個而合計121個之既定直徑之通氣孔20A。

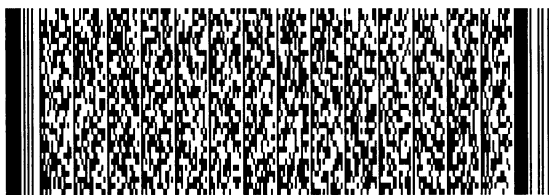
(微粒之測定)

在耐腐蝕試驗裝置內,使得YAG膜17A之面向下而安裝



五、發明說明 (31)

實施例及比較例之各個燒結體試料，在其下部，夾住10mm之間隔件而放置8英吋Si (矽) 晶圓。使得Cl₂ (氯) 氣體，由添加氧化鋅之氧化鋁面側開始，通過細孔20A而供應至晶圓上。Cl₂ (氯) 氣體之流量係成為300sccm，載體氣體 (氫氣) 之流量係成為100sccm。使得氣體壓力，成為0.1torr，成為RF800W。保持時間係成為10分鐘。使用Tencoal公司製「SP-1」，計算晶圓上之微粒產生數。將該測定結果，顯示在表4。



五、發明說明 (32)

【表4】

實驗編號	細孔尺寸		第1層		第2層		細孔壁YAG厚度	微粒產生數 (個/8英寸晶圓)	最大剷除量/最小剷除量 ($\mu m/\mu m$)
	直徑 mm	長度 mm	材料	膜厚	材料	厚度			
1	0.5	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.5 mm	60	1.2
2	0.5	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0 mm	1500	1.3
3	1	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.5 mm	85	1.2
4	2	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.5 mm	105	1.4
5	2.5	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.5 mm	750	2.0
6	0.5	2.4	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	1.4 mm	0.5 mm	75	1.4
7	0.5	2	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	1 mm	0.5 mm	150	1.6
8	0.5	1.5	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	0.5 mm	0.5 mm	250	2.0
9	0.5	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.05 mm	70	1.4
10	0.5	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.001 mm	240	1.5
11	0.5	3	YAG	1 mm	YSZ+氧化鋁	2 mm	0.0005 mm	1050	1.5



五、發明說明 (33)

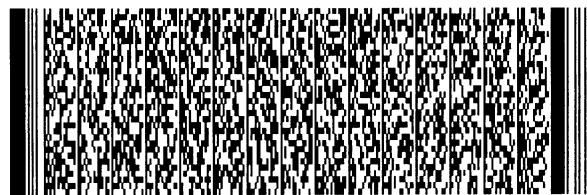
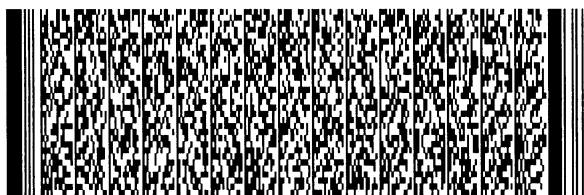
在本發明之試驗編號1，減低微粒產生數至60個為止。在比較例之試驗編號2，於細孔內壁面，並無YAG膜，微粒變多。即使是在本發明之試驗編號3、4、6、7、9、10，也減少微粒。在比較例之試驗編號5，細孔之孔徑變大，但是，微粒顯著地增加，並且，蝕刻比係也增大。在比較例之試驗編號8，細孔之長度變小，但是，微粒變多，並且，蝕刻比係也變大。認為所謂微粒多，係由於容易成為細孔變短並且使得氣體流成為亂流化之緣故。在試驗編號11，細孔內壁面之YAG層變薄，微粒變多。

(削除量之測定)

沿著半徑方向，以5mm幅寬而遮蔽各個晶圓表面，藉由表面粗度計「Form Talysurf 2 S4 (商品名稱)」(戴樂霍布森(Taylor·Hobson)公司製)，由中心部開始，每20mm(中心、20mm、40mm、60mm、80mm)5點，而測定形成在各個晶圓之罩幕部邊緣上之位差，算出位差之最大值和最小值之比值。發現會有在孔徑變大時而無法進行均勻之蝕刻並且在孔徑變短時也無法進行均勻之蝕刻之傾向產生。

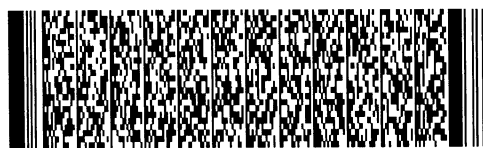
接著，在前述微粒試驗後，就各個試料24A而言，沿著長度方向而切斷細孔20A。結果，在試驗編號1(在插銷15b以刷子而塗敷YAG漿體之試料)之細孔壁，形成厚度0.5mm左右之YAG層21。另一方面，在試驗編號2之試料細孔壁，並無觀測到YAG層21。

【發明效果】



五、發明說明 (34)

正如以上敘述，如果藉由本發明的話，則可以在製造至少具備第1相和第2相而在第1相和第2相間來設置境界之複合燒結體時，能夠使得複合燒結體之尺寸精度變高，並且，還提高生產效率。



圖式簡單說明

圖1係本發明之某一實施形態之製造製程之流程圖。

圖2係本發明之其他實施形態之製造製程之流程圖。

圖3係本發明之另外其他實施形態之製造製程之流程圖。

圖4 (a) 、 (b) 係分別例舉複合燒結體1、11之形態之示意前視圖。

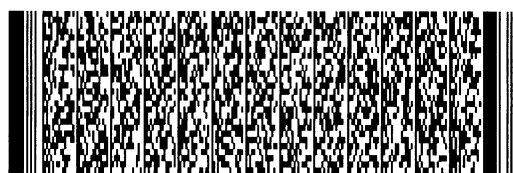
圖5 (a) 係示意地顯示模子15之剖面圖，圖5 (b) 係顯示在模子15之成形空間16內而澆鑄表面層用凝膠鑄造漿體17之狀態之剖面圖，圖5 (c) 係顯示在成形空間16內之突起15b而塗敷最內層用凝膠鑄造漿體18之狀態之剖面圖，圖5 (d) 係還顯示澆鑄本體用凝膠鑄造漿體之狀態之剖面圖。

圖6 (a) 係示意地顯示燒結圖5 (d) 之成形體所得之燒結體24之剖面圖，圖6 (b) 係示意地顯示在圖6 (a) 之燒結體24而貫通細孔20後之燒結體24A之剖面圖。

圖7係實驗D之製造流程圖。

【符號說明】

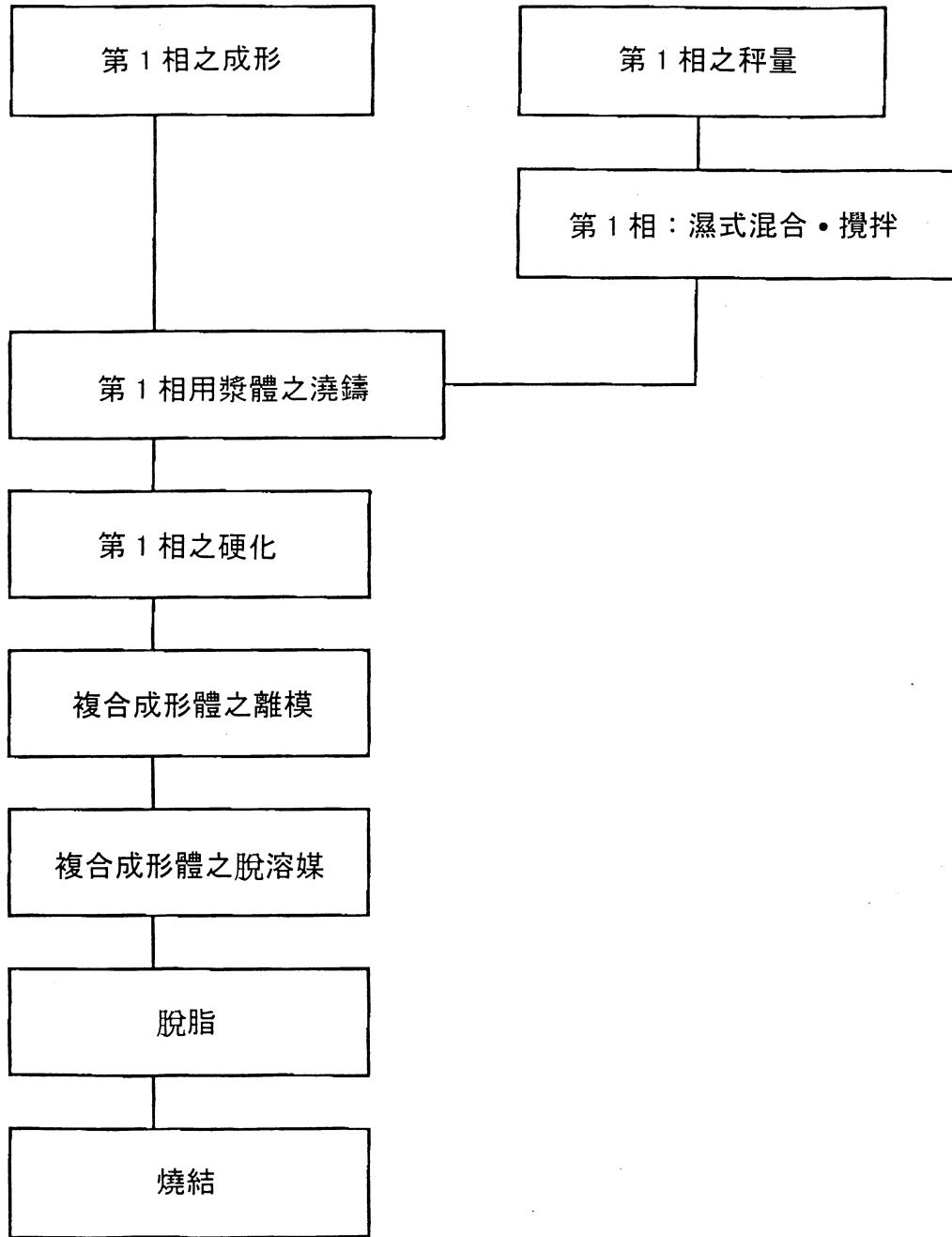
- | | |
|------------------|-----------------|
| TA ~ 各個相之厚度； | TB ~ 各個相之厚度； |
| 1 ~ 複合燒結體； | 2 ~ 膜（第1相或第2相）； |
| 3 ~ 基體（第2相或第1相）； | |
| 4 ~ 第1相和第2相間之境界； | |
| 11 ~ 複合燒結體； | 12 ~ 第1相； |
| 13 ~ 第2相； | 15 ~ 模子； |
| 15a ~ 外框； | 15b ~ 突起； |



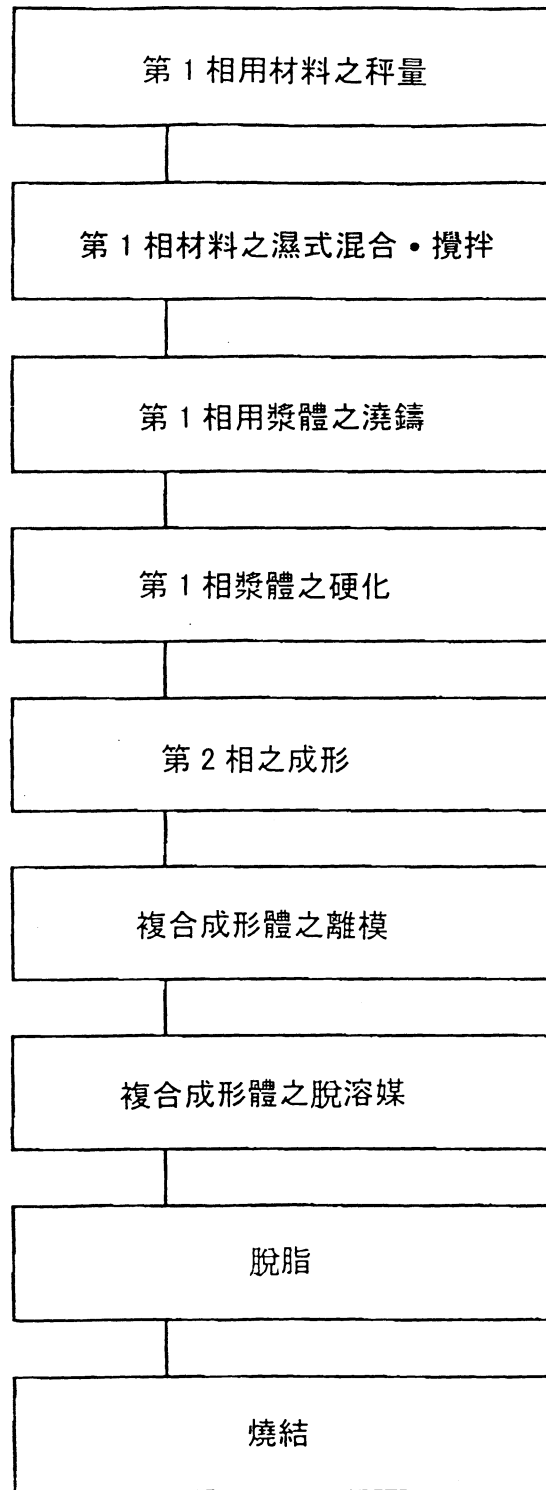
圖式簡單說明

- | | |
|--------------------|------------------|
| 16 ~ 成形空間； | 17 ~ 表面層用漿體； |
| 17A ~ 表面層； | 18 ~ 細孔（第1相）用漿體； |
| 18A ~ 最內層； | 19 ~ 本體（第2相）用漿體； |
| 19A ~ 本體； | 20 ~ 閉塞之細孔； |
| 20A ~ 貫通之細孔； | 21 ~ 最內層； |
| 24 ~ 陶瓷元件（耐蝕性元件）； | |
| 24A ~ 陶瓷元件（耐蝕性元件）。 | |

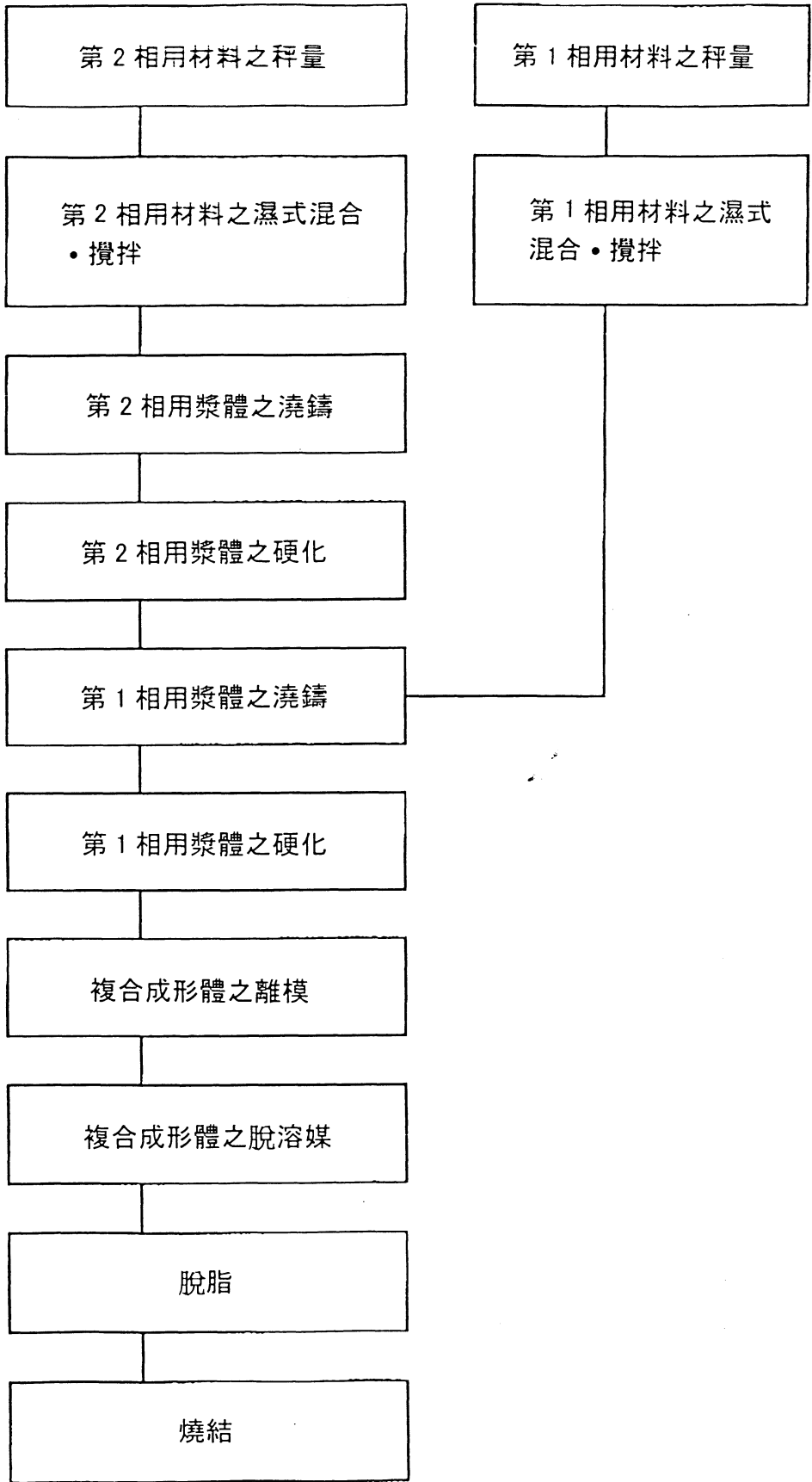




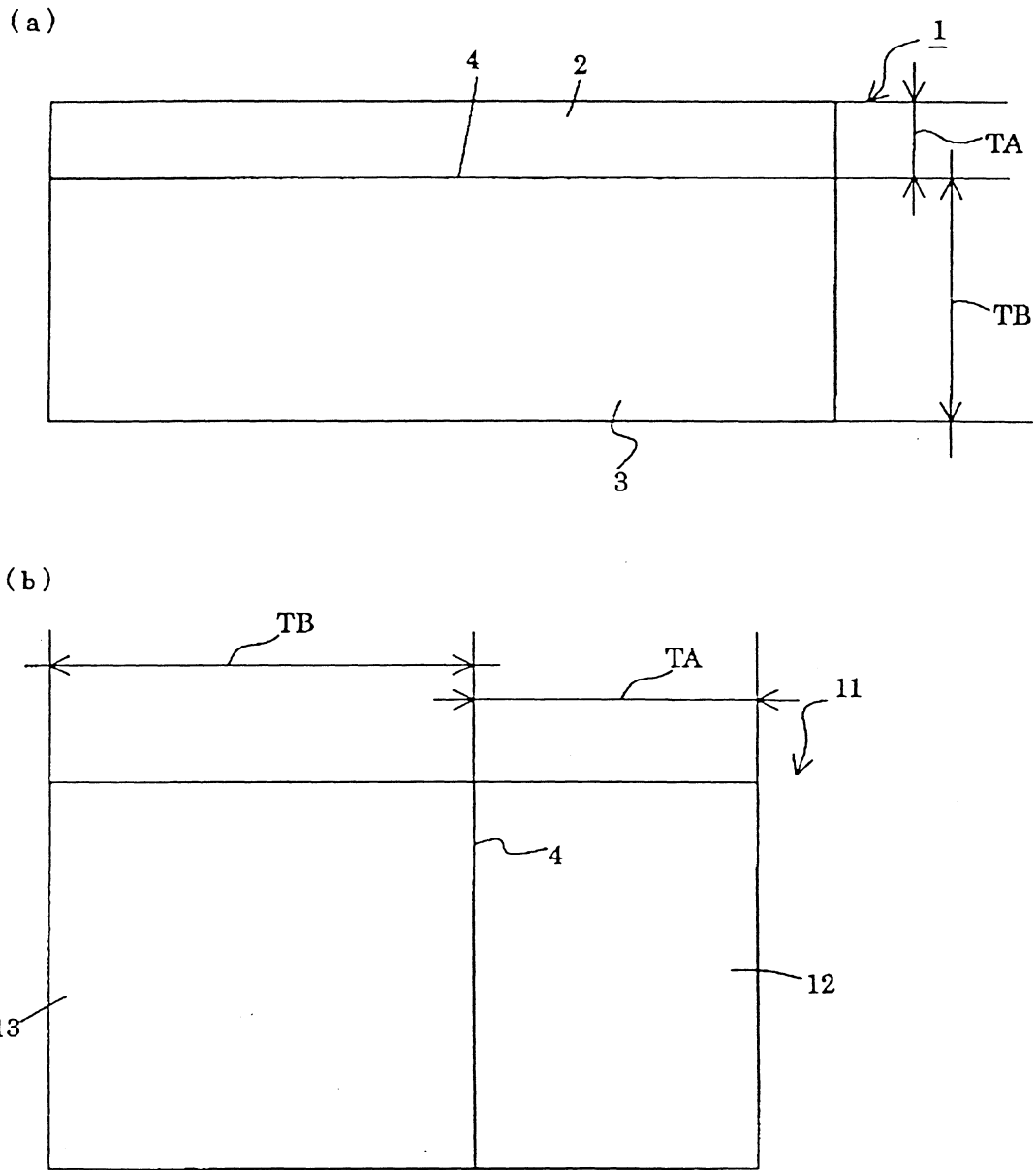
第1圖



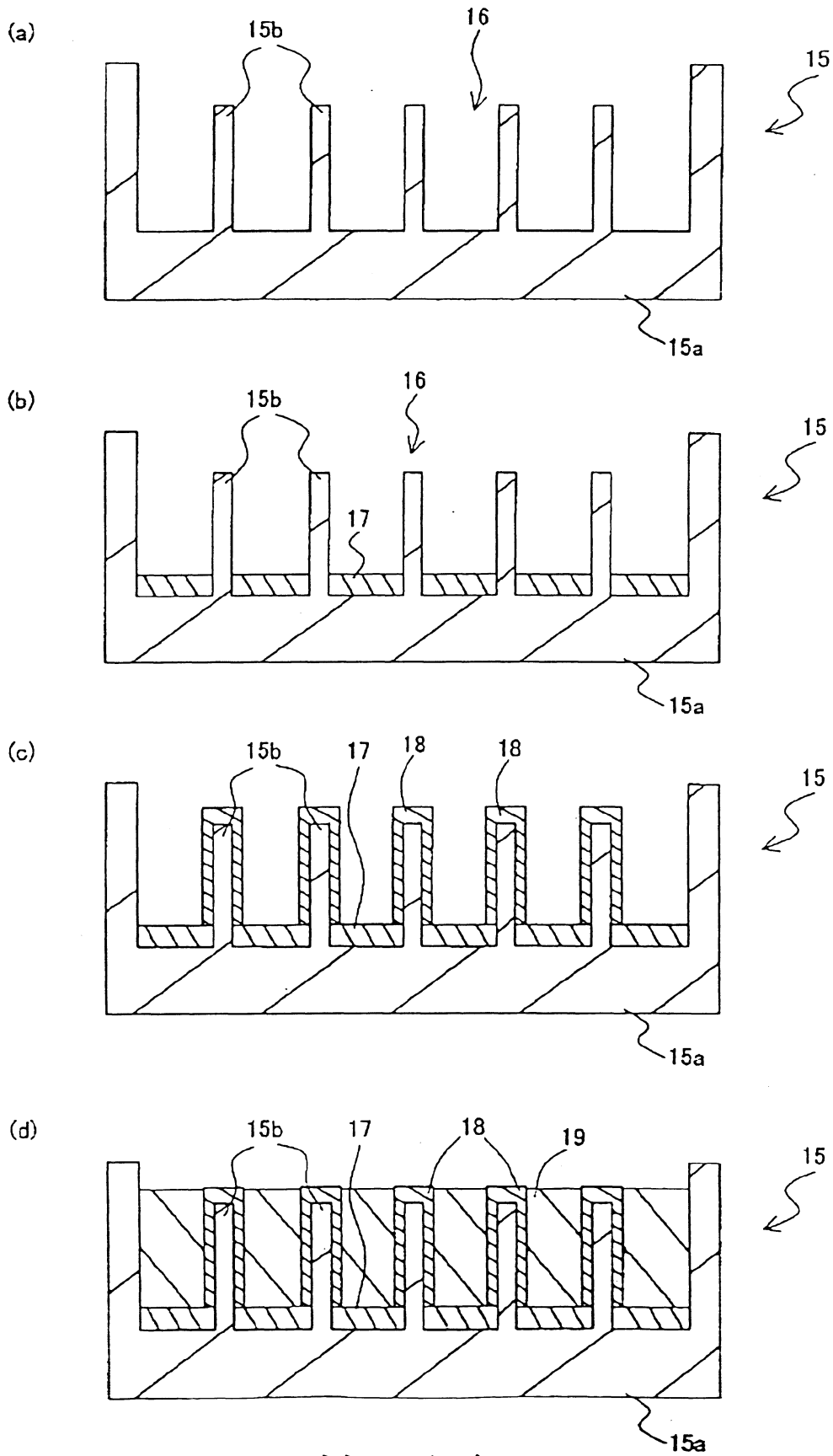
第 2 圖



第 3 圖

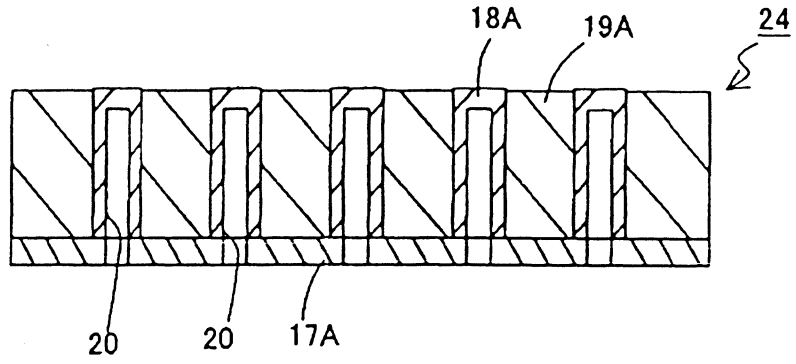


第 4 圖

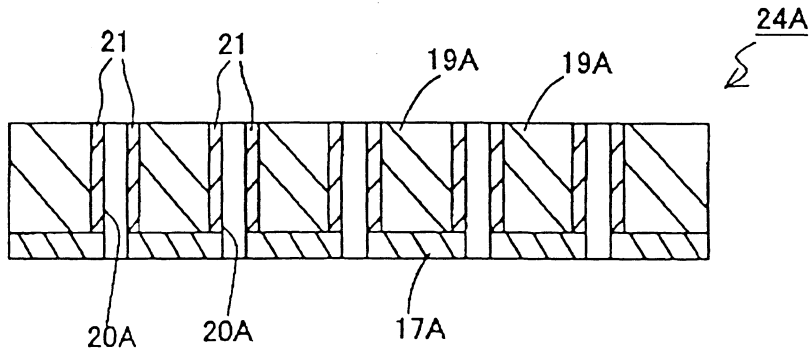


第 5 圖

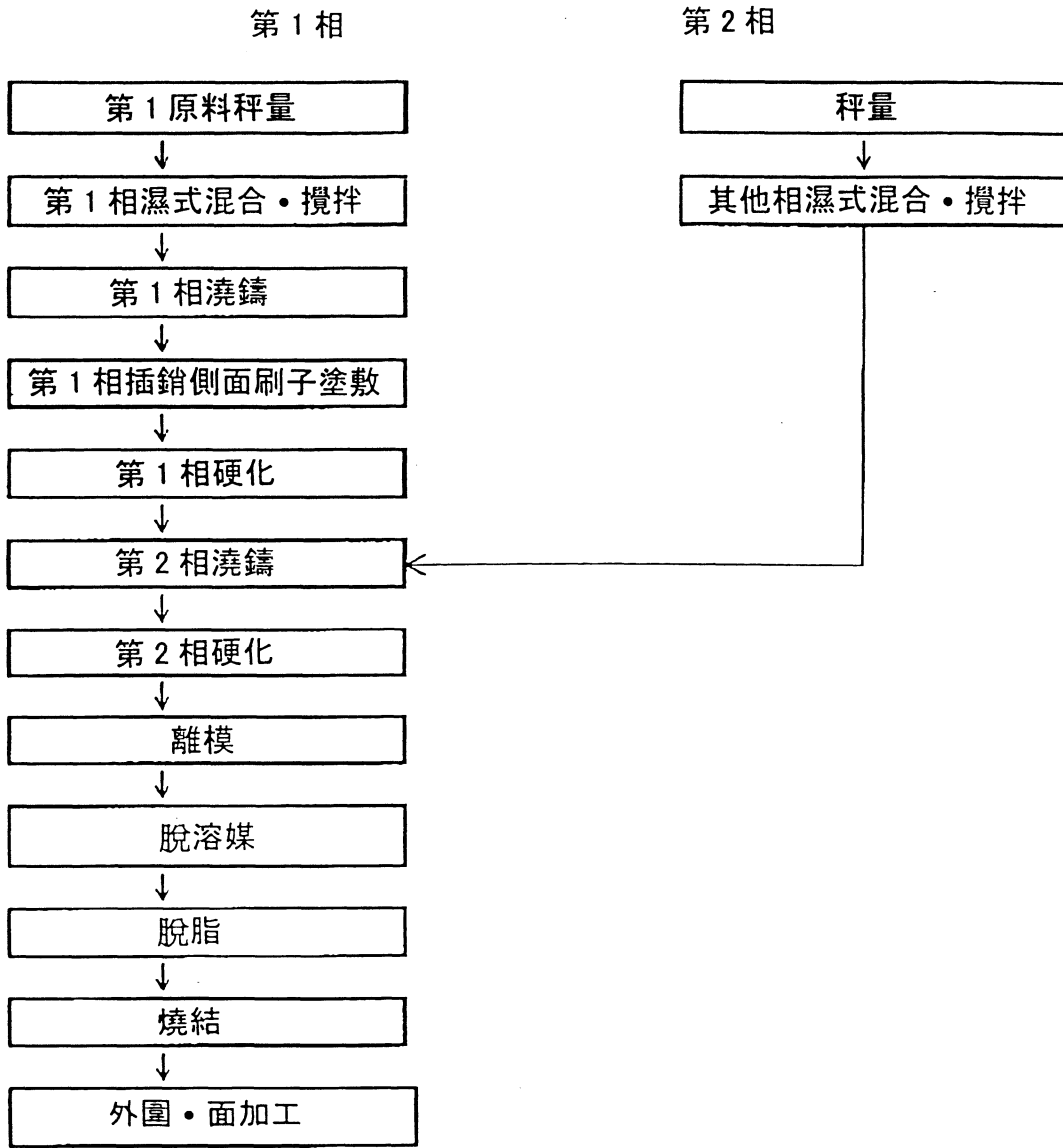
(a)



(b)



第 6 圖



第 7 圖

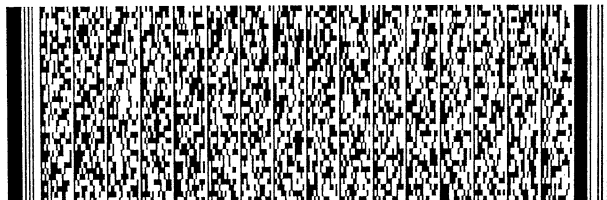
申請日期: 94.4.28
申請案號: 92112895

IPC分類

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	複合燒結體之製造方法、複合成形體之製造方法、複合成形體、耐蝕性元件、以及陶瓷元件之製造方法
	英文	a method of producing sintered bodies, a method of producing shaped bodies, shaped bodies, corrosion resistant members and a method of producing ceramic members
二、發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 山田裕丈 2. 今尾香一 3. 內藤努
	姓名 (英文)	1. Hirotake Yamada 2. Kouichi Imao 3. Tsutomu Naitou
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國愛知縣名古屋市瑞穗區須田町2番56號 日本碍子股份有限公司內 2. 日本國愛知縣名古屋市瑞穗區須田町2番56號 日本碍子股份有限公司內 3. 日本國愛知縣名古屋市瑞穗區須田町2番56號 日本碍子股份有限公司內
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 日本碍子股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.)
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國愛知縣名古屋市瑞穗區須田町2番56號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 松下雋
代表人 (英文)	1. Shun Matsushita	



修正
頁

案號 92112895

年 月 日 修正

四、中文發明摘要 (發明名稱：複合燒結體之製造方法、複合成形體之製造方法、複合成形體、耐蝕性元件、以及陶瓷元件之製造方法)

本發明係關於一種複合燒結體之製造方法、複合成形體之製造方法、複合成形體、耐蝕性元件、以及陶瓷元件之製造方法；也就是說，本發明係在製造至少具備第1相和第2相而在第1相和第2相間來設置境界之複合燒結體時，能夠使得複合燒結體之尺寸精度變高，並且，提高生產效率。

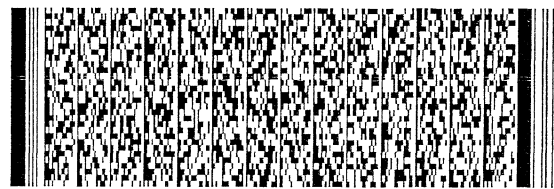
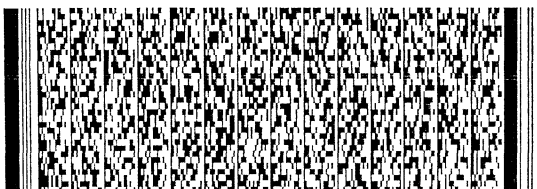
製造至少具備第1相和第2相而在第1相和第2相間來設置境界之複合燒結體。在得到包含第1相和第2相之複合成形體時，藉由透過澆鑄包含可燒結之無機物之粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體，對於該漿體進行凝膠化，而進行固化，以便於至少成形第1相。接著，藉由燒結該複合成形體而得到複合燒結體。

伍、(一)、本案代表圖為：第___1___圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

六、英文發明摘要 (發明名稱：a method of producing sintered bodies, a method of producing shaped bodies, shaped bodies, corrosion resistant members and a method of producing ceramic members)

A sintered body having at least a first phase and a second phase contacting one another at an interface is produced. A shaped body having a first shaped phase and a second shaped phase is prepared. The shaped body is sintered to produce the sintered body. A slurry containing a sinterable inorganic powder, a dispersing medium and a gelling agent is filled in a mold and gelled so that the slurry is



修正 替換 頁
更

04 003

案號 92112895

年 月 日

修正

四、中文發明摘要 (發明名稱：複合燒結體之製造方法、複合成形體之製造方法、複合成形體、耐蝕性元件、以及陶瓷元件之製造方法)

六、英文發明摘要 (發明名稱：a method of producing sintered bodies, a method of producing shaped bodies, shaped bodies, corrosion resistant members and a method of producing ceramic members)

solidified to provided the first shaped phase.



1. 一種複合燒結體之製造方法，係製造至少具備第1相和第2相而在前述第1相和前述第2相間來設置境界之複合燒結體之製造方法，其特徵為：

在得到包含前述第1相和前述第2相之複合成形體時，藉由透過澆鑄包含可燒結之無機物之粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體，對於該漿體進行凝膠化，而進行固化，以便於至少成形前述第1相，藉由燒結前述複合成形體而得到複合燒結體。

2. 如申請專利範圍第1項之複合燒結體之製造方法，其中，前述分散媒係具有反應性官能基之有機分散媒，藉由對於該有機分散媒和前述凝膠化劑，進行化學結合，而固化前述漿體。

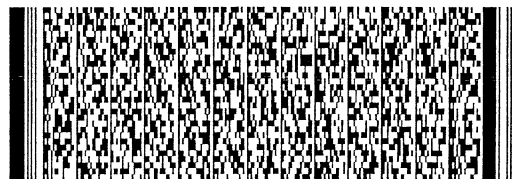
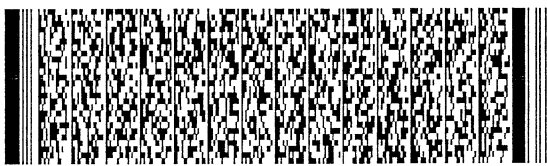
3. 如申請專利範圍第2項之複合燒結體之製造方法，其中，前述有機分散媒係具有2個以上之反應性官能基。

4. 如申請專利範圍第2或3項之複合燒結體之製造方法，其中，前述有機分散媒係酯，前述凝膠化劑係具有異氰酸酯基及／或異硫氰酸酯基之化合物。

5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相之厚度係0.5mm以上。

6. 如申請專利範圍第4項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相之厚度係0.5mm以上。

7. 如申請專利範圍第5項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相間之 1500°C 之熱膨脹係數差，係 $0.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。



六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第6項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相間之 1500°C 之熱膨脹係數差，係 $0.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

9. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相之厚度和前述第2相之厚度係不相同，第1相和第2相中之厚度相對比較大之相、其在 1500°C 之熱膨脹係數，係比起厚度相對比較小之相，還更加地大。

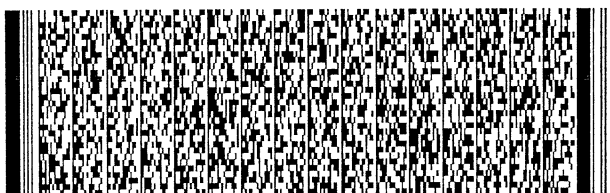
10. 如申請專利範圍第8項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相之厚度和前述第2相之厚度係不相同，第1相和第2相中之厚度相對比較大之相、其在 1500°C 之熱膨脹係數，係比起厚度相對比較小之相，還更加地大。

11. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相間之前述境界之面積係 100cm^2 以上。

12. 如申請專利範圍第10項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相間之前述境界之面積係 100cm^2 以上。

13. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相中之某一邊係包含氧化鋁之陶瓷，另外一邊係包含三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物之陶瓷。

14. 如申請專利範圍第12項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相中之某一邊係包含氧化鋁之



六、申請專利範圍

陶瓷，另外一邊係包含三氧化二釷・氧化鋁複合氧化物之陶瓷。

15. 如申請專利範圍第13項之複合燒結體之製造方法，其中，前述包含氧化鋁之陶瓷，係還包含由尖晶石、氧化鋯和稀土類氧化物所構成之群組而選出之一種以上。

16. 如申請專利範圍第14項之複合燒結體之製造方法，其中，前述包含氧化鋁之陶瓷，係還包含由尖晶石、氧化鋯和稀土類氧化物所構成之群組而選出之一種以上。

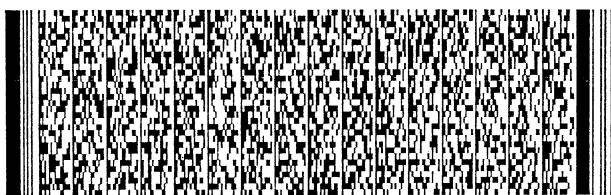
17. 如申請專利範圍第15項之複合燒結體之製造方法，其中，前述包含氧化鋁之陶瓷，係還包含10重量%以下之由尖晶石、氧化鋯和稀土類氧化物所構成之群組而選出之一種以上。

18. 如申請專利範圍第16項之複合燒結體之製造方法，其中，前述包含氧化鋁之陶瓷，係還包含10重量%以下之由尖晶石、氧化鋯和稀土類氧化物所構成之群組而選出之一種以上。

19. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相係皆成為層狀而進行層積。

20. 如申請專利範圍第18項之複合燒結體之製造方法，其中，前述第1相和前述第2相係皆成為層狀而進行層積。

21. 一種複合成形體之製造方法，係製造至少具備第1相成形部和第2相成形部而在前述第1相成形部和前述第2相成形部間來設置境界之複合成形體之製造方法，其特徵



六、申請專利範圍

為：

藉由透過澆鑄包含可燒結之無機物之粉體、分散媒和凝膠化劑之漿體，對於該漿體進行凝膠化，而進行固化，以便於至少成形前述第1相成形部。

22. 如申請專利範圍第21項之複合成形體之製造方法，其中，前述分散媒係具有反應性官能基之有機分散媒，藉由對於該有機分散媒和前述凝膠化劑，進行化學結合，而固化前述漿體。

23. 如申請專利範圍第22項之複合成形體之製造方法，其中，前述有機分散媒係具有2個以上之反應性官能基。

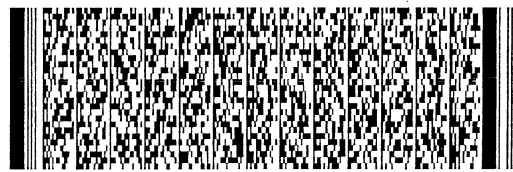
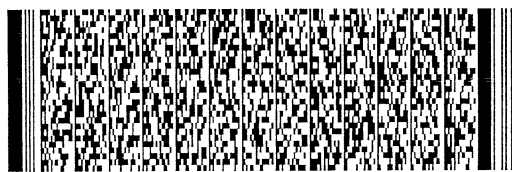
24. 如申請專利範圍第22或23項之複合成形體之製造方法，其中，前述有機分散媒係酯，前述凝膠化劑係具有異氰酸酯基及／或異硫氰酸酯基之化合物。

25. 如申請專利範圍第21至23項中任一項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部間之前述境界之面積係 100cm^2 以上。

26. 如申請專利範圍第24項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部間之前述境界之面積係 100cm^2 以上。

27. 如申請專利範圍第21至23項中任一項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部中之某一邊係包含氧化鋁原料，另外一邊係包含三氧化二釷・氧化鋁複合氧化物之原料。

28. 如申請專利範圍第26項之複合成形體之製造方法，



六、申請專利範圍

其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部中之某一邊係包含氧化鋁原料，另外一邊係包含三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物之原料。

29. 如申請專利範圍第27項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部中之某一邊，係包含氧化鋁原料以及由尖晶石、氧化鋯和稀土類氧化物所構成之群組而選出之一種以上原料，另外一邊係包含三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物之原料。

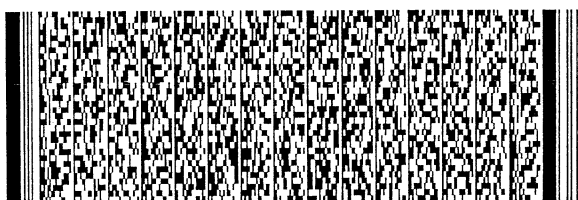
30. 如申請專利範圍第28項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部中之某一邊，係包含氧化鋁原料以及由尖晶石、氧化鋯和稀土類氧化物所構成之群組而選出之一種以上原料，另外一邊係包含三氧化二鈮·氧化鋁複合氧化物之原料。

31. 如申請專利範圍第21至23項中任一項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部係皆成為層狀而進行層積。

32. 如申請專利範圍第30項之複合成形體之製造方法，其中，前述第1相成形部和前述第2相成形部係皆成為層狀而進行層積。

33. 一種複合成形體，其特徵為：藉由如申請專利範圍第21至23項中任一項所記載之複合成形體之製造方法而得到。

34. 一種複合成形體，其特徵為：藉由如申請專利範圍第32項所記載之複合成形體之製造方法而得到。



六、申請專利範圍

35. 一種耐蝕性元件，其特徵為：

具備：設置細孔之陶瓷製本體以及設置在前述本體之前述細孔側之內壁面上而面對著前述細孔之最內層；該最內層係由耐蝕性陶瓷所構成，前述細孔直徑係0.1mm以上、2mm以下，前述細孔長度係2mm以上。

36. 如申請專利範圍第35項之耐蝕性元件，其中，前述最內層之厚度係1 μ m以上、2mm以下。

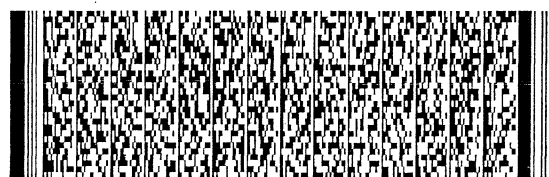
37. 如申請專利範圍第33或35項之耐蝕性元件，其中，前述最內層係包含鈮-鋁·石榴石，前述耐蝕性元件中之至少接近前述最內層之部分之材質，係含有氧化鋁50重量%以上。

38. 一種陶瓷元件之製造方法，係製造具備設置細孔之本體以及設置在前述本體之前述細孔側之內壁面上而面對著前述細孔之最內層的陶瓷元件之方法，其特徵為：

藉由在具備形成成形空間之外框以及突出於前述成形空間內之突起的模子之前述突起上，附著在燒結後來構成前述最內層之凝膠鑄造漿體，進行固化，接著，在前述成形空間內，流入至少在燒結後來構成前述本體之凝膠鑄造漿體，進行固化，以便於得到成形體，藉由燒結該成形體而形成前述本體及前述最內層。

39. 如申請專利範圍第38項之陶瓷元件之製造方法，其中，前述最內層係由耐蝕性陶瓷所構成，前述細孔直徑係0.1mm以上、2mm以下，前述細孔長度係2mm以上。

40. 如申請專利範圍第38或39項之陶瓷元件之製造方



六、申請專利範圍

法，其中，前述最內層之厚度係 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 2mm 以下。

41. 如申請專利範圍第38或39項之陶瓷元件之製造方法，其中，前述最內層係包含鈮-鋁·石榴石，前述耐蝕性元件中之至少接近前述最內層之部分之材質，係含有氧化鋁50重量%以上。

42. 如申請專利範圍第40項之陶瓷元件之製造方法，其中，前述最內層係包含鈮-鋁·石榴石，前述耐蝕性元件中之至少接近前述最內層之部分之材質，係含有氧化鋁50重量%以上。

