

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4582028号
(P4582028)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 B 32/02 (2006.01) C O 3 B 32/02
C O 3 C 10/16 (2006.01) C O 3 C 10/16

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-68191 (P2006-68191)	(73) 特許権者	591040236
(22) 出願日	平成18年3月13日(2006.3.13)		石川県
(65) 公開番号	特開2007-246297 (P2007-246297A)		石川県金沢市鞍月1丁目1番地
(43) 公開日	平成19年9月27日(2007.9.27)	(73) 特許権者	591034280
審査請求日	平成18年10月23日(2006.10.23)		株式会社フェローテックセラミックス
			東京都中央区京橋一丁目4番14号
		(74) 代理人	100081352
			弁理士 広瀬 章一
		(72) 発明者	豊田 丈紫
			石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工
			業試験場内
		(72) 発明者	中道 俊久
			石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工
			業試験場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 快削性ガラスセラミックスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素以外は酸化物換算に基づく質量%で、 SiO_2 : 35 ~ 60 %、 Al_2O_3 : 5 ~ 20 %、 MgO : 10 ~ 35 %、 K_2O : 5 ~ 20 %、 B_2O_3 : 2 ~ 10 %、 ZrO_2 : 0 ~ 10 % および F : 1 ~ 15 % の組成をなすように調整された原料配合物を加熱溶解後にガラス化処理をするガラス体形成工程と、前記工程で得られたガラス体を熱間等方圧プレス法により熱処理してガラス中にフッ素雲母結晶またはフッ素雲母結晶およびジルコニアを析出させる結晶化熱処理工程とを含み、

当該結晶化熱処理工程が、50 MPa 以上の等方圧中 650 ~ 850 の温度で熱処理してガラス体中にフッ素雲母またはフッ素雲母およびジルコニアの核を形成する第1段の熱処理と、80 MPa 以上の等方圧中 900 ~ 1100 の温度で熱処理してフッ素雲母結晶を成長させる第2段の熱処理とを含むことを特徴とする快削性ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項2】

ZrO_2 含有量が 1 ~ 10 % である、請求項1に記載の快削性ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項3】

熱間等方圧プレス法による熱処理において不活性ガスまたは不活性ガスと酸素との混合ガスを圧力媒体として使用する、請求項1または2に記載の快削性ガラスセラミックスの製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細な機械加工が可能な快削性を有し、半導体製造装置用機械部品等を製作するのに適した、フッ素雲母系ガラスセラミックスとその製造方法に関する。本発明によれば、従来に比べて短時間に、内部に析出したフッ素雲母結晶が微細で均一な結晶粒度に制御された、高品質の快削性ガラスセラミックスを製造および提供することができる。

【背景技術】

【0002】

微細な機械加工が可能なセラミックスは、快削性（マシナブル）セラミックスと呼ばれ、絶縁性を必要とする電子機器の製造装置や医療機器などに利用されている。この用途に使用する快削性セラミックスには、良好な絶縁性、高精度の切削加工を可能にする加工性に加えて、高い機械的強度および低い熱膨張率が要求される。

【0003】

快削性セラミックスの1種として、熱的および電気的性質に優れ、高強度で低熱膨張のホウケイ酸ガラスをマトリックスとし、その中に微細なフッ素雲母結晶を析出させたガラス質セラミックスからなる快削性ガラスセラミックスがある。壁壊性の強いフッ素雲母の微細結晶がガラス質マトリックス中に分散しているため、ガラス中の亀裂進展をフッ素雲母結晶が緩和することにより、機械加工がし易いという特長を持つ。更に、電気的絶縁性に優れ、断熱性が高く、低熱膨張であることから、特に半導体製造装置用の治具および機械部品の製造に利用されている。

【0004】

フッ素雲母とは、雲母組成中のOHがFで置換されたものであり、雲母に比べて耐熱性が著しく高くなる。天然の金雲母（機褐色を呈する雲母鉱石）のOHをFで置換されたものが合成され、OH基による吸着や不純物による着色がないため、紫外から赤外領域にわたって光透過率がよいという特長を持つ。

【0005】

近年の半導体分野における各種部材の微細化に伴い、上述したフッ素雲母分散ガラスセラミックスからなる快削性ガラスセラミックス材料においても、より微細な加工技術や加工精度が求められるようになってきている。それには、フッ素雲母結晶を微細化することが有効である。しかし、従来の製造方法で得られたものでは、フッ素雲母結晶を十分に微細化できず、ますます高度化する微細加工の精度を得ることが困難になってきている。

【0006】

従来のフッ素雲母分散ガラスセラミックスの製造方法は、焼結法とガラス熔融結晶化法に大別される。焼結法は、フッ素雲母結晶の微粉末をバインダーとなるガラス成分と混合し、加圧成形した後、ガラス成分の熔融温度の融点以上に焼結させる方法であり、リン酸ボンド法や低融点ガラスボンド法が知られている。この方法は、粉末冶金と同様の手法であるので、フッ素雲母結晶は原料の微粉末形態が生成物中にも実質的に保持されている。一方、ガラス熔融結晶化法は、所望組成となるように配合した原料を加熱熔融させてガラス体とした後、熱処理してガラス中にフッ素雲母の結晶を析出させる方法である。

【0007】

焼結法は、加圧成形時に平板状（フレーク状）のフッ素雲母結晶微粉末が配向するので性能に異方性が生じやすい。また、高温でフッ素の蒸発が著しいため焼結工程でクラックが発生し易い、粉末原料の焼結では気孔を皆無にできないためガスの吸脱着量が多い、という別の問題がある。さらに、原料配合時に平板状のフッ素雲母結晶から5 μm以下の微粉末を得ることが難しいので、微細加工性の改善に制限がある。また、原料のフッ素雲母系の粉末が微細化するほど、表面積の増大のためにフッ素が蒸発し易く、それによりフッ素雲母の性質が消失しやすいという新たな問題も生じてくる。

【0008】

下記特許文献1には、焼結法で緻密なフッ素雲母分散ガラスセラミックスを製造するこ

10

20

30

40

50

とを目的として、原料粉末の焼結により得られた焼成体を熱間等方圧プレス（HIP）処理して緻密化し、ガス吸脱着量の極めて少ない製品を製造することが提案されている。焼成体は、ガラス質マトリックス中に5～20 μmの大きさのフッ素金雲母結晶が分散したものであって、4～7%の気孔率を有する。HIP処理により焼成体中の気孔が減少し、ほぼ真密度に近い嵩密度を有するガラスセラミックスが得られる。

【0009】

特許文献1に記載の方法では、HIP処理する前の焼成工程において、フッ素雲母結晶がガラス質マトリックス中に分散している焼成体、即ち、ガラスセラミックスが得られるので、その後に行うHIP処理は、このガラスセラミックスを圧縮して気孔率を低下させ、嵩密度を真密度に近づけるためのものである。

10

【0010】

ガラス溶融結晶化法によるフッ素雲母分散ガラスセラミックスの製造では、原料全体を加熱溶融させた後、ガラス転移温度付近の温度域を徐冷とすることによって全体をガラス体とする。その後、熱処理によりガラス体中にフッ素雲母結晶を析出させる。ガラス転移温度付近まで急冷することで得られるガラス体内部には、高い残留応力が発生しており、その後に熱処理すると、エネルギー的に安定なフッ素雲母結晶がガラス中に析出する。従って、原料には、ガラスからのフッ素雲母の析出が可能となるように、フッ素雲母の成分（K，Mg，Al，Si，F）を含有させておく。

【0011】

ガラス溶融結晶化法によれば、材料を一旦完全にガラス化した後で、ガラス体を熱処理することにより、ガラスからフッ素雲母結晶がランダムな向きで析出するため、異方性がなく、かつ実質的に気孔を含まない製品が得られ、上述した焼結法の問題点のほとんどが解決できる。しかし、ガラス体の熱処理中に析出したフッ素雲母の結晶成長を制御することが困難であるため、フッ素雲母結晶はその最大長軸寸法が10 μm近くまたはそれ以上となる。フッ素雲母結晶の成長を抑えるために熱処理時間を短くすると、フッ素雲母結晶の析出量が著しく低減し、切削加工性の著しい低下を生じ、快削性という目的を達成しえない。

20

【0012】

フッ素雲母結晶の長軸寸法とはその結晶の最大寸法を意味する。フッ素雲母結晶は平板状であるから、厚み方向の寸法は小さく、厚みと垂直方向の寸法が大きい。従って、この垂直方向における最大寸法が長軸寸法である。

30

【0013】

ガラス溶融結晶化法によるフッ素雲母分散ガラスセラミックスの製造に関して、下記特許文献2には、原料に複合酸化物形態のジルコニウム化合物を少量配合することにより、熱処理工程でフッ素雲母結晶と同時にジルコニア結晶も析出し、大型ガラス体の製造時に時に見られるクラック発生が防止され、切削加工性と機械的強度も向上することが開示されている。ガラス溶融結晶化法において、少量のケイ酸ジルコニウムの配合がガラスセラミックスの切削性改善に有効であることは、下記特許文献3にも記載されている。

【特許文献1】特開平4-182350号公報（請求項、第4頁左上～右上欄）

【特許文献2】特開昭64-33032号公報

40

【特許文献3】特開2002-154842号公報（段落0021）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、ガラス溶融結晶化法によるフッ素雲母分散ガラスセラミックスの製造における従来の問題点を解消して、ガラス化した後のガラス体の熱処理中に析出するフッ素雲母結晶の成長を制御することができ、それにより切削加工性の一層の改善が可能となる、フッ素雲母分散ガラスセラミックスからなる快削性ガラスセラミックスの製造方法を開発することを課題とする。

【0015】

50

より具体的には、ガラス溶融結晶化法によりガラス中に最大長軸寸法が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下というような微細なフッ素雲母結晶が分散した、高精度の微細切削加工が可能なフッ素雲母分散ガラスセラミックス型の快削性ガラスセラミックスを製造する技術を開発することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によれば、ガラス溶融結晶化法におけるフッ素雲母分散ガラスセラミックスの製造において、ガラス体からフッ素雲母結晶を析出させるガラス化熱処理工程に対して熱間等方圧プレス（HIP）法を適用することにより、上記課題を解決することができる。

【0017】

本発明は、フッ素以外は酸化物換算に基づく質量％で、 SiO_2 ：35～60％、 Al_2O_3 ：5～20％、 MgO ：10～35％、 K_2O ：5～20％、 B_2O_3 ：2～10％、 ZrO_2 ：0～10％およびF：1～15％の組成をなすように調整された原料配合物を加熱溶融後にガラス化処理をするガラス体形成工程と、前記工程で得られたガラス体を熱間等方圧プレス法により熱処理してガラス中にフッ素雲母結晶またはフッ素雲母結晶とジルコニアを析出させる結晶化熱処理工程とを含むことを特徴とする快削性ガラスセラミックスの製造方法である。

【0018】

熱間等方圧プレス（HIP）法は、焼結体の製造において原料粉末の成形（圧粉体化）に適用されるのが一般的な利用方法である。また、前述したように、特許文献1には、焼結法によるフッ素雲母分散ガラスセラミックスの製造において、焼結させた後の焼成体をHIP法で圧縮してその気孔率を低減させ、高密度化することが提案されている。いずれの場合も、プレスを受ける材料が気孔を含んでおり、その気孔を低減させて緻密化するためにHIP法を利用する。

【0019】

これに対し、本発明では、完全溶融化とガラス化熱処理とを経て得られた、本質的に気孔を含んでいないガラス体に対してHIP法を適用する。そして、HIP処理中に、ガラス体からフッ素雲母結晶を析出させる。従って、HIP法を適用する目的が、気孔を低減させるという通常のHIP法の目的とは異なる。本発明に従ってHIP法を適用しながらガラス体の結晶化熱処理を行うと、ガラス体中で析出するフッ素雲母結晶の成長を制御することができるという予期しえない効果が達成される。

【0020】

上記原料配合物の組成において、 SiO_2 （シリカ）、 Al_2O_3 （アルミナ）、および K_2O （酸化カリウム）は、これらの複合酸化物を主成分とする安価な鉱物である陶石から供給することもでき、それにより原料コストを低減することができる。

【0021】

好適態様においては、原料配合物の ZrO_2 含有量が1～10％である。この場合には、特許文献2、3に記載されているように、結晶化熱処理工程において、フッ素雲母結晶に加えてジルコニア結晶も析出する。この析出したジルコニア結晶が示すピンニング効果によって、結晶成長段階のフッ素雲母結晶の成長抑制がより高まり、ガラスセラミックスの切削性や機械的強度が向上する。

【0022】

HIP法を適用しながらガラス体を結晶化熱処理する工程は、50MPa以上の等方圧中650～850の温度で熱処理してガラス体中にフッ素雲母またはフッ素雲母およびジルコニアの核を形成する第1段の熱処理と、80MPa以上の等方圧中900～1100の温度で熱処理してフッ素雲母結晶を成長させる第2段の熱処理とを含む。結晶核の析出時の形態は残留応力の大きさに依存しており、650～850の核生成段階でHIPによる外圧をガラス体に加えることで、内部の残留応力を相対的に弱め、核の生成確率を高くする作用が得られる。このようにHIP法による結晶化熱処理を2段階に分けることにより、第1段で外圧による残留応力緩和作用によって非常に微細に分散した結晶核を

10

20

30

40

50

生成させ、第２段でフッ素雲母結晶の成長を抑制することができるため、快削性の確保に十分な量で微細なフッ素雲母結晶が析出したフッ素雲母分散ガラスセラミックスを得ることができる。

【００２３】

特に、原料がジルコニア形成成分を含有する場合、核形成時に析出するジルコニア微結晶が非常に微細に分散し、その微細なジルコニア粒子のピンニング効果によりフッ素雲母結晶の成長抑制がより一層高まり、フッ素雲母結晶の最大長軸寸法が $5\mu\text{m}$ 以下の快削性ガラスセラミックスを確実に得ることができるようになる。しかし、ジルコニアを含有しない場合でも、結晶化熱処理を２段階で行う方が、第１段の熱処理にて十分な量のフッ素雲母結晶の核を析出させつつ、結晶成長をより効果的に制御することができる。

10

【００２４】

上記ＨＩＰ処理は圧力媒体として不活性ガスまたは不活性ガスと酸素との混合ガスを用いることが可能であり、アルゴンガスを用いることが特に好ましい。アルゴンガスは高温高圧における熱伝達効率が高いので、短時間で核形成と結晶化処理を達成することができるからである。

【００２５】

本発明の製造方法により製造される、フッ素以外は酸化物換算の含有量で表して、 SiO_2 ：３５～６０％、 Al_2O_3 ：５～２０％、 MgO ：１０～３５％、 K_2O ：５～２０％、 B_2O_3 ：２～１０％、 ZrO_2 ：１～１０％および F ：１～１５％の組成を有する、ガラス溶融結晶化法により得られた快削性ガラスセラミックスであって、ガラス中に析出しているフッ素雲母結晶の最大長軸寸法が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、快削性ガラスセラミックスは、フッ素雲母結晶の長軸寸法が最大で $5\mu\text{m}$ という微細組織を持つことにより、快削性ガラスセラミックスの機械加工の精度が著しく向上し、微細な半導体治具の製造に十分に使用可能となる。本発明によれば、このようにフッ素雲母結晶が微細な快削性ガラスセラミックスを、従来より大幅に短い熱処理時間で製造することができる。

20

【００２６】

ここでフッ素雲母結晶の「最大長軸寸法」とは、ガラスセラミックスの断面を顕微鏡観察し、視野中に見られるフッ素雲母結晶の最大寸法によって求めることができる。測定を確実にするため、異なる１０以上の視野でフッ素雲母結晶の最大長軸寸法を求め、その最大値をとることが好ましい。

30

【発明の効果】

【００２７】

本発明によれば、安価な陶石に、フッ化マグネシウム(MgF_2)や場合によりジルコン(ZrSiO_4)などを混合して所定組成に調整した原料配合物を溶融してガラス化し、次いでＨＩＰ法を適用した結晶化熱処理によりフッ素雲母結晶と場合によりジルコニア結晶を析出させることによって、析出結晶が微細化し、特に組成がジルコニアを含む場合には、最大長軸寸法が $5\mu\text{m}$ 以下という微細なフッ素雲母結晶がガラス中に分散した、切削加工性と機械的性質に優れ、熱膨張率が小さいフッ素雲母分散ガラスセラミックスからなる快削性ガラスセラミックスを確実に製造することが可能となり、フッ素雲母分散ガラスセラミックスの用途拡大に寄与する。

40

【００２８】

本発明の快削性ガラスセラミックスの製造方法は、ＨＩＰ法の適用と高圧ガスによる相乗効果によって、結晶化処理時間（核形成したフッ素雲母の結晶を成長させるのに要する熱処理時間）を従来の約１／２に短縮することができる。

【００２９】

従って、従来に比べて微細な穴加工が要求される半導体製造装置用の機械部品や治具等に用いることができる快削性ガラスセラミックスを安定して供給することが可能となる。また、陶石を主原料として使用することで原料コストを抑え、かつ結晶化処理に要する時間が短縮されるため、製造コストは従来法と同等かそれ以下に保つことが可能であり、経

50

済的側面においてもきわめて有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明をより詳しく説明する。以下の説明において、%は、特に指定しない限り質量%である。

本発明において、快削性ガラスセラミックスの組成は、酸化物換算の含有量（フッ素以外の元素）で表して、 SiO_2 ：35～60%、 Al_2O_3 ：5～20%、 MgO ：10～35%、 K_2O ：5～20%、 B_2O_3 ：2～10%、 ZrO_2 ：0～10%およびF：1～15%である。従って、原料配合物も上記組成となるように、使用する各原料の配合割合を決めることになる。

10

【0031】

本発明の快削性ガラスセラミックスは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 を含むガラス質マトリックス中に、フッ素雲母（代表的組成はフッ素金雲母と呼ばれる $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）結晶、またはフッ素雲母結晶とジルコニア（ ZrO_2 ）結晶（組成が ZrO_2 を含有する場合）が分散した構造を持つフッ素雲母分散ガラスセラミックスである。

【0032】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 を含むガラスは、熱膨張率が低く、耐熱性、断熱性などの熱的性質に優れ、絶縁性などの電気的性質も良好で、かつ機械的強度の高いことで知られるハウケイ酸ガラスに属するガラスである。これらの成分の量が上記範囲内であると、上記性能面で満足できるガラスマトリックスを形成することができ、かつ結晶化熱処理中に十分な量のフッ素雲母を析出させることができるので、機械加工性、機械的強度、ならびに熱的および電気的特性に優れたガラスセラミックスを得ることができる。

20

【0033】

結晶化熱処理工程においてガラス体から析出するフッ素雲母結晶の量は、材料のフッ素含有量に依存し、フッ素が多いほど多量のフッ素雲母結晶が析出する。しかし、フッ素量が15%を超えると、析出するフッ素雲母量が多くなりすぎ、ガラスセラミックスの熱膨張率が大きくなる上、機械的強度が低下する。フッ素量は好ましくは2～5%である。

【0034】

ZrO_2 （ジルコニア）は、前述したように、少なくともその一部が熱処理中にガラスから析出して微細なジルコニア粒子を生じ、フッ素雲母の結晶成長を抑制して切削加工性と機械的強度を向上させる効果がある。従って、 ZrO_2 を1～10%の量で配合することが好ましいが、 ZrO_2 が0%であっても、本発明に従ってHIP法を適用することにより、高度に分散したフッ素雲母の結晶核の生成と結晶成長の制御が可能であり、それによる切削加工性および機械的強度の向上効果は得られる。但し、ジルコニアを含有する方が、ジルコニアによるフッ素雲母の成長抑制効果が加わって、効果がより高くなる。

30

【0035】

原料配合物中の各金属成分（フッ素以外の成分）の化合物形態は、熔融前または熔融体の加熱中に酸化物に変化するもの（即ち、酸化物前駆体）であれば、酸化物以外の形態であってもよい。好ましい化合物形態は、単独酸化物、複合酸化物、酸、炭酸塩、フッ化物などである。フッ素は、他の金属成分のフッ化物として供給することができる。

40

【0036】

SiO_2 、 Al_2O_3 および K_2O については、その少なくとも一部は、これらを主成分とする安価な鉱物である陶石を原料として使用することが経済面から好ましい。陶石はできるだけ高純度のものを使用することが好ましい。

【0037】

ジルコニウム化合物としては、例えば、ジルコニアやジルコン（ ZrSiO_4 ）を用いることが可能であるが、ジルコニアは熔融せずに残留することがあるため、ジルコンを使用することが望ましい。ジルコンは熔融を容易にするとともに、好ましいガラス形成性を

50

与える。

【0038】

フッ素化合物としては、フッ化マグネシウム (MgF_2) を用いることが望ましい。

ホウ素化合物としては、酸化ホウ素 (B_2O_3) はやはり熔融しにくいので、ホウ酸を使用することが好ましい。ホウ酸カリウムなど、他の成分との複合酸化物も使用できる。

【0039】

MgO は、フッ化マグネシウムからも供給されるが、それでは不足する場合には酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムなどを使用することができる。

陶石および上記成分では、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O の1または2以上の成分の配合量が不足する場合には、不足する成分を単独で加えて、組成を調整できる。 SiO_2 供給源としては非晶質シリカなどを、 Al_2O_3 供給源としては、アルミナ、水酸化アルミニウムなどを、 K_2O 供給源としては、炭酸カリウム、ホウ酸カリウムなどを使用することができる。

10

【0040】

本発明の快削性ガラスセラミックスは上記以外の成分を場合により含有することができる。そのような成分として酸化亜鉛 (ZnO) を挙げることができる。 ZnO は30%までの量で配合可能である。

【0041】

所望のガラスセラミックスの組成となるように配合割合を調整した原料を混合し、必要であれば十分に粉碎して、原料配合物を得る。この原料配合物を、高温炉の中で加熱して完全に熔融するまで加熱を続ける。この時の加熱温度は一般に1350～1500の範囲内である。この加熱中に、酸化物や複合酸化物以外の原料は、フッ化物を除いて、酸化物に転化される。

20

【0042】

得られた融液を所望形状のモールド内に移して冷却する。冷却速度は、結晶化せずガラス体が生ずるように設定する。そのためには、ガラス転移温度範囲の前後をはさむ温度域を徐冷する。例えば、ガラス転移温度範囲 (本発明の場合600～750の範囲内にある) の上限温度から少なくとも50 高い温度から、該範囲の下限温度より少なくとも70 低い温度までの温度域の冷却速度を100 / hr 以下の冷却速度の徐冷とすればよい。この熔融およびガラス化によるガラス体形成工程は、大気雰囲気中で行うことが好ましいが、酸化性雰囲気であれば大気以外の雰囲気でもよい。

30

【0043】

こうして得られたガラス体を次いで結晶化熱処理して、ガラス中にフッ素雲母結晶およびジルコニアを含有する場合はさらにジルコニア結晶を析出させる。本発明では、この熱処理を、HIP法を利用して加圧下にて行う。等方圧プレス of 圧力媒体 (加圧媒体) はガスとすることが好ましい。圧力媒体ガスとしては、不活性ガスまたは不活性ガスと酸素との混合ガスが、熱処理中にガラス体の組成に本質的な影響が生じないため好ましい。より好ましいのは、高温での密度が低く、粘性が低いため、熱伝達性が高い、アルゴンガスである。それにより、熱処理時間を短縮することができる。

【0044】

HIP処理は、加圧先行による2段階で行い、2段目をより高温で行うことが好ましい。即ち、ガラス体をまず室温で圧力媒体ガスにより加圧した後、加熱を開始して、転移温度範囲の600～750の範囲より少なくとも50 高い、650～850の温度範囲で残留応力緩和作用が得られる少なくとも50 MPa以上の圧力にて加圧し、フッ素雲母および場合によりジルコニアの核 (初期結晶) を形成させるのに十分な時間保持する第1段の熱処理を行う。

40

【0045】

その後、有核ガラス体を約900～1100 温度に加熱し、80 MPa以上の圧力にて加圧して、フッ素雲母結晶を成長させる第2段の熱処理を行う。第2段の熱処理は、高い結晶化度を達成するのに十分な時間続けることにより、ガラス体中に微細かつ均一にフ

50

ッ素雲母結晶を成長させることができ、無配向に結晶化したガラスセラミックスが得られる。

【 0 0 4 6 】

こうすると、高い結晶化度を達成するのに必要な時間だけ熱処理を続けても、成長したフッ素雲母結晶の最大長軸寸法は、従来（ $10\text{ }\mu\text{m}$ 近くまたはそれ以上）より小さいままであり、従来は不可能であった $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下に抑えることができる。それにより、最近の半導体治具に求められるような非常に微細な加工を高精度で行うことができる快削性ガラスセラミックスを得ることが可能となる。また、第1段の熱処理で十分な量の核が生成していることから、特に圧力媒体がアルゴンガスである場合には、第2段の熱処理時間を短縮しても、快削性の確保に十分な量のフッ素雲母結晶を成長させることができる。

10

【 0 0 4 7 】

最初に室温で十分な圧力まで（例、 30 MPa 以上に）加圧しておけば、加熱するとガスの膨張により圧力は高まるので、第1段および第2段の熱処理時に上記の圧力を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

以上では熱処理を2段で行う好ましい態様について説明したが、HIP処理は1段の熱処理で行うことも可能である。或いは、3段以上に分けてHIP処理を行うこともできる。また、熱処理の全体をHIP法により行うことが好ましいが、一部の熱処理だけをHIP法で行うことも本発明の範囲内である。すなわち、上記の2段法において、微細な核の形成に必要な第1段だけをHIP法で行い、結晶成長を通常の熱処理炉にて行うことも可能である。但し、熱処理全体をHIP処理とする場合より、フッ素雲母の成長抑制とそれにより得られる改善効果は小さくなる。

20

【 実施例 1 】

【 0 0 4 9 】

精製陶石（代表的組成は SiO_2 ：66.9%、 Al_2O_3 ：23.2%、 K_2O ：5.6%、不純物：1.0%、灼熱減量：3.4%）60%、ジルコン5%、フッ化マグネシウム5%、酸化マグネシウム10%、炭酸カリウム8%（酸化カリウム換算で5.5%）およびホウ酸12%（酸化ホウ素換算で6.8%）を配合した原料配合物を使用した。この配合物の酸化物換算での概略組成は、 SiO_2 ：46%、 Al_2O_3 ：15%、 MgO ：14%、 K_2O ：9.6%、 B_2O_3 ：7.4%、 ZrO_2 ：3.7%およびF：3.3%になる。各原料はいずれも粉末形態であり、粉末粒度は最大のもので 1 mm であった。

30

【 0 0 5 0 】

上記原料配合物を、均質溶融体が容易に得られるようにボールミルを用いて混合し、次いで白金つば内で操作温度約 1450 の炉により溶融させた。炉内雰囲気は大気雰囲気であり、加熱時間は約8時間であった。

【 0 0 5 1 】

得られた溶融体を鋼製の型に注入し、 $600\sim 680$ のガラス転移点範囲を挟んで、 750 から 400 までは冷却速度が 100 / hr 以下の徐冷となるようにして、室温まで冷却し、固化したガラス体（サイズ：約 $30\times 30\times 30\text{ mm}$ ）を得た。このガラス体はX線回折法により非晶質であることを確認した。

40

【 0 0 5 2 】

なお、このガラス体を大気中で結晶化熱処理してフッ素雲母を析出させたものは、フッ素金雲母分散ガラスセラミックス「ホットベール」として、本件特許出願人の一人である住金セラミックス・アンド・クォーツ株式会社から市販されている。この製品中のフッ素雲母の最大長軸寸法は通常は $15\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【 0 0 5 3 】

このガラス体の結晶化熱処理を、アルゴンガスを圧力媒体とするHIP法を適用した2段階熱処理により行った。まず、HIP装置内のガラス体に、室温にて、雰囲気をアルゴンガスで置換した後、アルゴンガスにより 45 MPa の圧力を加えた。その後、このアルゴンガス圧力を保持したまま、加熱を開始し、核形成のために 780 で2時間保持する

50

第 1 段の熱処理と、結晶成長のために 1 0 4 5 に 1 0 時間保持する第 2 段の熱処理とを行い、ガラス中に微細なフッ素雲母結晶とジルコニア結晶が析出した快削性ガラスセラミックスを得た。第 1 段と第 2 段の熱処理におけるガス圧力はそれぞれ 1 0 5 M P a と 1 2 0 M P a であった。

【実施例 2】

【0054】

第 2 段の熱処理時間を 1 0 時間から 5 時間に短縮した以外は実施例 1 と同様にして、快削性ガラスセラミックスを得た。原料配合物の組成も実施例 1 と同様であった。

【比較例 1】

ガラス体の結晶化熱処理を従来の大気中での熱処理により行った以外は、実施例 1 と同様にして快削性ガラスセラミックスを製造した。即ち、熱処理は大気中で行ったが、熱処理の加熱条件は、7 8 0 に 2 時間の第 1 段と、1 0 4 5 で 1 0 時間の第 2 段という、実施例 1 と同じ条件であった。また、原料配合物の組成も同じであった。

【0055】

このようにして得られた快削性ガラスセラミックスについて、走査型電子顕微鏡 (S E M) による組織観察と、電子線プローブマイクロアナライザー (E P M A) によるジルコニウム組成分布の 2 次元観察、X 線回折による結晶性評価、3 点曲げ強度試験、熱膨張率測定を行った。

【0056】

S E M 観察ではフッ素雲母の最大長軸寸法を求めた。S E M 観察はランダムに 1 0 個の視野で行い、その中で最大の長軸寸法を記録した。結果を曲げ強度および熱膨張係数の測定結果と共に表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

試料番号	実施例 1	実施例 2	比較例 1
ガス圧	室温で 45 MPa	室温で 45 MPa	なし
核生成	780°C, 2h	780°C, 2h	780°C, 2h
結晶性長	1045°C, 10h	1045°C, 5h	1045°C, 10h
曲げ強さ(N/mm ²)	133	131	94
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C) 室温~400°C	8.2	8.7	8.3
雲母結晶の最大長軸寸法	4.6 μm	4.8 μm	10.5 μm

【0058】

図 1 (a) は、本発明の方法に従って実施例 1 で製造されたフッ素雲母分散ガラスセラミックス (H I P 処理材という) の電子顕微鏡写真、図 1 (b) は従来例である比較例 1 で製造されたフッ素雲母分散ガラスセラミックス (比較材という) の電子顕微鏡写真である。白点で示される小さな粒子がジルコニア結晶、棒状に細長く見えるのが平板状のフッ素雲母結晶である。

【0059】

図 1 (a) の本発明の H I P 処理材は、図 1 (b) の比較材と比べて、結晶粒子が微細に高分散し、結晶方向をランダムに持つフッ素雲母結晶が観察された。フッ素雲母結晶の最大長軸寸法は、比較材では 5 μm を大きく超えるのに対し、H I P 処理材では、結晶のアスペクト比を低下させることなく、最大でも 5 μm には達しないことが判る。

【0060】

E P M A 観察ではジルコニア粒子の分布形態の観察を行った。

図 2 (a)は、図 1 (a)の電子顕微鏡写真と同倍率で測定した H I P 処理材のジルコニウム組成分布の観察結果である。図 2 (b)は、図 1 (b)の電子顕微鏡写真と同倍率で測定した比較材のジルコニウム組成分布の観察結果である。比較のために、強度分布はそれぞれの最強強度で規格化しており、ジルコニウム濃度が高い場所を白色で示す。

【 0 0 6 1 】

図 2 (a)の本発明に係る H I P 処理材では、図 2 (b)の比較材と比べて、白点で示されるジルコニアの結晶粒子が測定域全体にわたって高度に分散しており、個々の結晶粒子径も微細化していることが判る。すなわち、原料がジルコニア形成成分を含有する場合、ジルコニアの結晶粒子が微細に分散し、フッ素雲母結晶の成長抑制がより一層高められることが判る。

10

【 0 0 6 2 】

このフッ素雲母結晶の粒度は、実施例 2 においても、実施例 1 とほぼ同じであった。結晶成長時間の变化によらずフッ素雲母結晶が最大で 5 μ m 以下に抑制されることは、結晶成長が完了するのに要する時間が短縮されることは当然想定される。従って、本発明により結晶成長時間を 1 / 2 以下に短縮可能であることが判る。

【 0 0 6 3 】

X 線回折パターンは、実施例と比較材とで同様の回折パターンとピーク強度を示し、本発明により得られた複合結晶が従来品と同様の結晶構造と結晶の析出量を有することが確認された。

【 0 0 6 4 】

20

このように、本発明によれば、結晶化熱処理を H I P 法で行うことにより、フッ素雲母結晶の成長を確実に制御でき、微細なフッ素雲母結晶が十分な量でホウケイ酸ガラス質マトリックス中に分散している快削性ガラスセラミックスが得られる。析出したフッ素雲母結晶の量とサイズにより、比較材に比べて切削加工性がさらに改善されることも当然予想される。

【図面の簡単な説明】

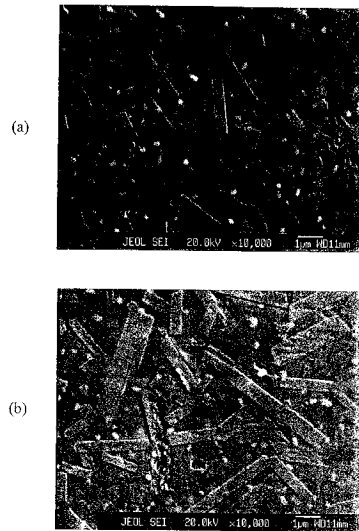
【 0 0 6 5 】

【図 1】図 1 (a)は実施例において製造された本発明に係る快削性ガラスセラミックスの電子顕微鏡写真であり、図 1 (b)は、従来の方法により製造された快削性ガラスセラミックスの電子顕微鏡写真である。

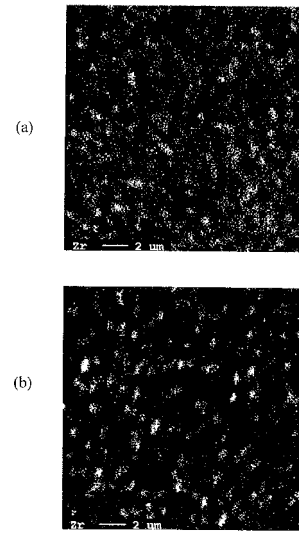
30

【図 2】図 2 (a)は実施例において製造された本発明に係る快削性ガラスセラミックスの電子線プローブマイクロアナライザーによるジルコニウム組成の 2 次元分布図であり、図 2 (b)は、従来の方法により製造された快削性ガラスセラミックスの電子線プローブマイクロアナライザーによるジルコニウム組成の 2 次元分布図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 静夫

石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内

(72)発明者 森 一政

石川県白山市漆島町1142番地 住金セラミックス・アンド・クォーツ株式会社内

(72)発明者 寺尾 公一

石川県白山市漆島町1142番地 住金セラミックス・アンド・クォーツ株式会社内

審査官 藤代 佳

(56)参考文献 特表2000-500730(JP,A)

特開2003-020254(JP,A)

特開平11-128716(JP,A)

特開平08-059335(JP,A)

特開昭60-215548(JP,A)

特開昭47-002427(JP,A)

特開2002-154842(JP,A)

特開昭64-033032(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B32/00-32/02

C03C1/00-14/00