

微細加工に適した快削性セラミックスの 結晶制御技術の研究

佐々木直哉* 豊田丈紫* 北川賀津一*

快削性セラミックス中に含まれるマイカ結晶の析出量や大きさを制御することにより、微細加工に適した材料開発を目的とする。これまで、結晶化工程において圧力をかけながら熱処理を行うこと(HIP:Hot Isostatic Press)でマイカ結晶の微細化処理に関する技術を得ていることから、マイカ結晶成分を増加させた組成において本技術を適用した。その結果、F、MgOの組成増により結晶数を面積率で約1.7倍に増加させ、HIP結晶化処理により2~3 μm のマイカ結晶を多数析出させることが可能となった。また大気結晶化処理で現れた閉気孔が、HIP結晶化処理により消失することが分かった。これらのことより、実験試作レベルで径50 μm 、ピッチ60~70 μm の微細穴開け加工が可能となった。

キーワード：快削性セラミックス、熱間等方加圧(HIP)、マイカ、ジルコニア

Study of Microstructure Control of Ceramics with Micro-Machinability

Naoya SASAKI, Takeshi TOYODA and Kaduichi KITAGAWA

In order to develop ceramic materials that are suitable for micro-machining, we controlled the size and precipitation of mica and zirconia crystals contained in machinable ceramics. We developed an innovative heat treatment method by hot isostatic press (HIP), and applied it to several ceramics containing fine mica crystals. As a result, the number of crystals per area increased by 1.7 times due to an increase in F and MgO, and a number of fine mica crystals of 2-3 μm in longitudinal grain size were produced by HIP treatment. It was confirmed that HIP treatment was effective in removing closed pores in the microstructure of mica crystals, which were observed in ceramics containing a high ratio of mica when they were crystallized in the atmosphere. As a result, it was possible to conduct micro drill processing of holes of $\phi 50\mu\text{m}$ at a pitch of 60-70 μm .

Keywords : machinable ceramics, hot isostatic press, mica, zirconia

1. 緒言

快削性セラミックスは、機械加工性ととも電気絶縁性、断熱性に優れていることから、近年半導体検査用部品に利用されている。一方で半導体製品の高密度化に伴い、検査用部品に対してもより微細な加工特性が求められてきている。このような快削性セラミックスとしては、マイカ・ガラス系、窒化ホウ素系、チタン酸アルミニウム系などが実用化されている。工業試験場では、1986年から県内産陶石を原料とし、溶融・結晶化法を用いた快削性セラミックスの研究^{1), 2)}をはじめ、現在は(株)フェロテックセラミックスにて「ホトベール」という商品名で製造・販売が行われている。この材料は、母材であるホウ珪酸ガラス中に高アスペクト比で無配向のマイカ結晶と微細なジルコニ

ア結晶を均一に析出させることで優れた加工特性を發揮する。この材料の加工特性はマイカ結晶の析出量や大きさに依存し、現状ではマイカ結晶が最大長軸長で10 μm 以上と大きく析出量は少ないため、特に狭ピッチ(壁厚10~20 μm)での微細穴加工では、チッピング等が起こり高精度な加工特性が得られていない。つまりこの材料の加工特性向上を図るには、10 μm 以下の微細なマイカ結晶を多数析出させる必要がある。これまで、マイカの結晶化工程において圧力をかけながら熱処理を行うこと(HIP: Hot Isostatic Press)でマイカ結晶の微細化処理に関する技術³⁾やその特性⁴⁾について報告している。

本研究では、快削性セラミックス中に含まれるマイカ結晶の析出量や大きさを制御することにより微細加工に適した材料開発を目的とする。そこでマイカ結晶

*化学食品部

成分を増加させた組成において HIP 結晶化処理技術を適用し、結晶組織へ及ぼす結晶化時の圧力効果や各種熱処理後の機械的特性について検討を行ったので以下に報告する。

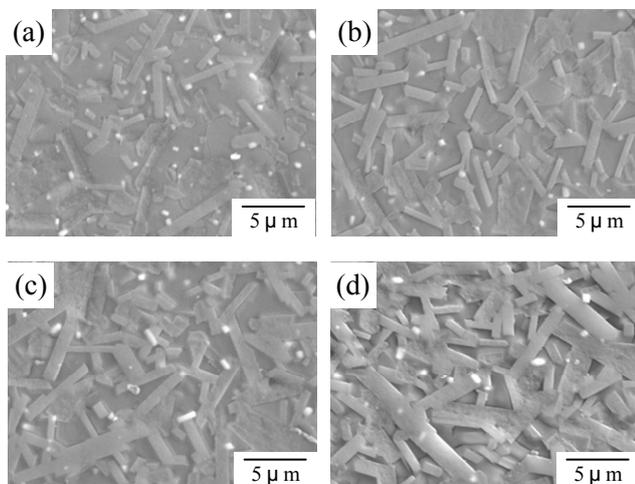
2. 実験方法

2.1 試料作成方法

ガラス組成は、マイカ結晶(フッ素金雲母： $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$)の析出量を調整するため、F, MgO 成分を濃度 4 段階に増加させた(F4.5, F5.5, F6.5, F7.5)。原料粉末は SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgF_2 , MgO , K_2CO_3 , ZrSiO_4 , H_3BO_3 を用い、それぞれ所望組成になるように 1 バッチ 200g で秤量し、ボールミルにて 15 分間乾式混合した後、1080 で 4 時間仮焼を行った。仮焼粉末を電気炉にて 1350 で 2 時間熔融し、グラファイトルツボに流し込んだ後、650~450 を 6 時間で徐冷することによりガラス化処理を行った。HIP(神戸製鋼所製、 O_2 -Dr.HIP)を用いた結晶化処理は、アルゴンガス置換により圧力を 30~150MPa, 核形成は 780 で 4~6 時間保持、結晶成長は 1050 で 10~20 時間保持の条件で行った。

2.2 HIP 焼結体の評価

得られた HIP 焼結体の微細組織については、EPMA(日本電子製、JXA-8100)を用い観察を行った。焼結体は、所望の大きさに切断後、樹脂埋めし SiC 研磨及びアルミナ砥粒による鏡面研磨後、濃硝酸により 40 分間エッチング処理を行い観察試料とした。EPMA による電子顕微鏡写真から画像処理ソフト((株)三谷商



(a) F4.5, (b) F5.5, (c) F6.5, (d) F7.5

図1 快削性セラミックスの電子顕微鏡写真

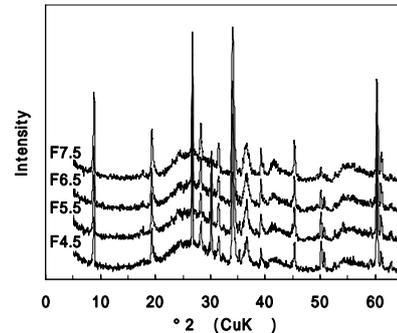
事製, Win ROOF ver.5.7.0)によりマイカ結晶の結晶数, 面積率, 長軸長の分布の解析を行った。結晶相の同定については, XRD(マックサイエンス製, SRAM18XHF)を用い, バルク試料をアルミニウム試料板に固定し測定を行った。機械的特性として 3 点曲げ強度, ピッカース硬度, 破壊じん性については, それぞれ JIS 規格(JIS R 1601, 1607, 1610)に準拠し測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 マイカ結晶の析出量増加

図 1 に F4.5~F7.5 の HIP 結晶化処理後の電子顕微鏡写真を示す。マイカ結晶は, 板状で無配向に析出しており柱状に観察される。またジルコニア結晶は, 微細な球状の粒子であり図上では白い粒子状に観察される。さらに F, MgO 成分の増加に伴いマイカ結晶の析出量が増加していることが観察される。

図 2 に F4.5~F7.5 の X 線回折パターンを示す。マイカ結晶は, 六方晶のフッ素金雲母であり, ジルコニア結晶は, 単斜晶と正方晶の 2 種類の結晶相が析出していると考えられる。また図 3 に F4.5~F7.5 のマイカ結晶の面積率と BG 除去後の X 線強度(最強線 009 面)



●: マイカ(六方晶), ○: ジルコニア(単斜晶), □: ジルコニア(正方晶)

図2 快削性セラミックスのX線回折パターン

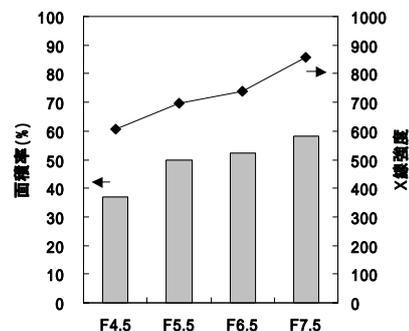
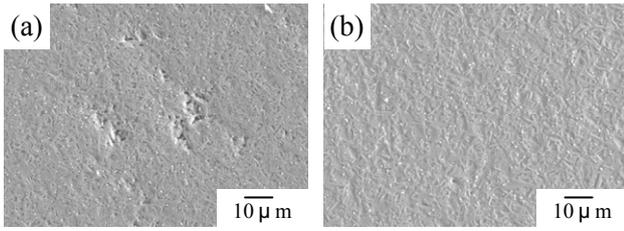
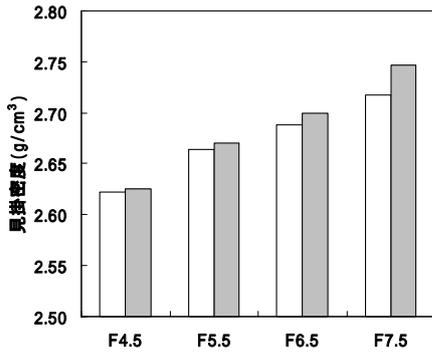


図3 マイカ結晶の面積率と最強線(009)のX線強度



(a)大気結晶化処理，(b)HIP結晶化処理

図4 快削性セラミックス(F7.5)の電子顕微鏡写真



大気結晶化処理， HIP結晶化処理

図5 見掛密度の変化

を示す。図から F, MgO 成分の増加に伴い X 線強度や面積率が増加し、マイカ結晶の析出量が面積率で約 1.7 倍増加していることが分かる。

3.2 HIP 結晶化処理効果

3.2.1 閉気孔の消失

図 4 に大気及び HIP 結晶化処理後の快削性セラミックス(F7.5)の電子顕微鏡写真を示す。図から大気結晶化処理で現れた閉気孔が、HIP 結晶化処理を行うことにより消失することが分かる。この閉気孔は、マイカ結晶の析出量が増加することにより現れると考えられる。図 5 に F4.5 ~ F7.5 の見掛密度の変化を示す。見掛密度は、母材のガラスの密度よりマイカ結晶の密度の方が高いため、マイカ結晶の析出量増加とともに上昇することが分かる。また大気結晶化処理と比較し HIP 結晶化処理の方がマイカ結晶の析出量に伴いより密度が高くなるので、閉気孔が消失し組織の緻密化が起きていると考えられる。この HIP 結晶化処理による閉気孔の消失により、機械的特性として図 6 に示すように曲げ強度のバラツキが小さくなる傾向が得られる。また F4.5 と F5.5 では、大気及び HIP 結晶化処理とも曲げ強度に顕著な差が認められた。これは、F5.5 ではマイカ結晶の面積率が 50%以上となりマイカ結晶の影

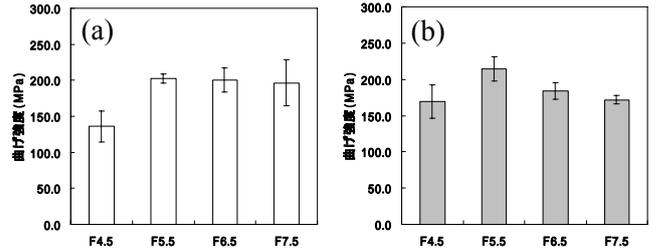


図6 曲げ強度の変化 (a)大気結晶化処理，(b)HIP結晶化処理

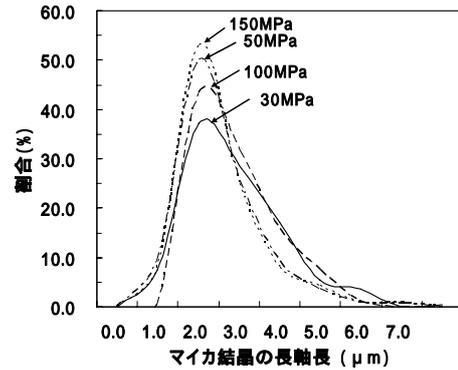
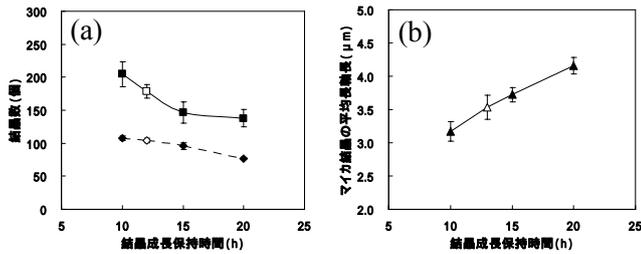


図7 マイカ結晶の長軸長の分布

響が曲げ強度に大きく作用し、逆に F4.5 では 50%以下となり母材のガラスの影響が大きく作用するため F4.5 の曲げ強度が低くなると考えられる。

3.2.2 緻密化の要因

HIP 結晶化処理による緻密化の要因としては、圧力による緻密化とマイカ結晶の微細化との相乗効果が考えられる。図 7 に示すようにマイカ結晶の長軸長は、圧力の上昇により微細化し、特に 2~3μm のマイカ結晶が増加した。ここで圧力が結晶化工程にどのような影響を及ぼしているかを検討した。図 8 に結晶成長保持時間に対する結晶数とマイカ結晶の平均長軸長の変化を示す。核生成は大気中で同一条件(780 °C, 4 時間保持)により処理を行った。図から圧力を 150MPa で処理した結晶数は、マイカ及びジルコニア結晶とも結晶成長保持時間が長くなるとともに減少することが分かる。またマイカ結晶の平均長軸長は、結晶成長保持時間が長くなるとともに大きくなる傾向が得られる。つまり結晶成長が進むと、結晶が大きくなるとともに結晶数は減少していくことを意味している。ここで圧力を 30MPa で 10 時間保持した試料の結晶数と平均長軸長をプロットすると、白抜きの位置となる。150MPa で 10 時間保持した試料と比較すると、圧力を下げる



マイカ(150MPa), マイカ(30MPa), ジルコニア(150MPa),
ジルコニア(30MPa), 150MPa, 30MPa

図8 結晶成長保持時間による結晶数(a)と平均最大長(b)の変化

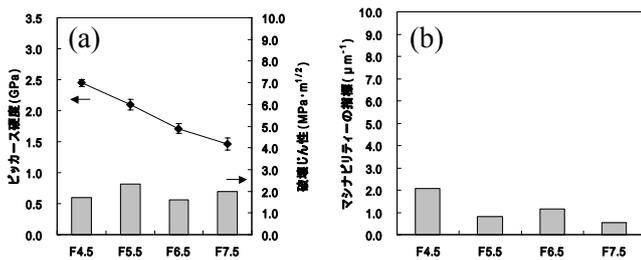


図9 ビッカース硬度(a), 破壊じん性(a)及び
マシナビリティーの指標(b)の変化

ことにより結晶成長が進んでいることを示す。つまり
圧力により結晶成長が抑制されると考えられる。

3.3 機械加工性の評価

Baik ら⁴⁾は、マイカ・ガラス系快削性セラミックス材料のマシナビリティーの指標として(ビッカース硬度 (Hv)/破壊じん性(K_{IC}))² 値を提案しており、この値が 10μm⁻¹ 以下で Ti(C, N)基サーメット工具を用い、切込み深さ 0.5mm, 加工速度 1m/min の切削加工が可能であると報告している。図 9 に F4.5~F7.5 のビッカース硬度と破壊じん性の変化を示す。図からマイカ結晶の析出量増加に伴いビッカース硬度は低くなるのが分かる。また破壊じん性はマイカ結晶の析出量が増加しても変化がないことが分かる。これらの値からマシナビリティーの指標値を計算した結果、図 9 に示すように指標値が 10μm⁻¹ 以下となり良好な快削性を示すことが分かる。またマイカ結晶の析出量増加に伴い指標値が下がることから、加工性の向上はマイカ結晶の析出量に依存すると考えられる。マイカ結晶増加に伴うマシナビリティーの指標値の向上により、図 10 に示すように実験試作レベルで径 50μm, ピッチ 60~70μm ドリルによる微細穴開け加工が可能となった。

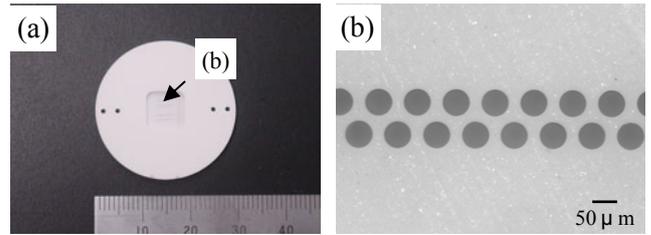


図10 微細穴加工サンプルの外観写真(a)と光学顕微鏡写真(b)

4. 結 言

- (1) F, MgO の組成増に伴いマイカ結晶の析出量が面積率で約 1.7 倍に増加することが分かった。
- (2) 大気結晶化処理で現れた閉気孔が, HIP 結晶化処理を行うことで消失し, 曲げ強度のバラツキが小さくなることが分かった。
- (3) 閉気孔消失の要因として, 圧力による緻密化とマイカ結晶の微細化との相乗効果が考えられ, マイカ結晶の微細化は, 圧力により結晶成長が抑制されるためと考えられる。
- (4) マシナビリティーの指標として(Hv/K_{IC})² 値を計算した結果, マイカ結晶の析出量増加に伴い加工性の向上が示された。
- (5) 実験試作レベルで, 径 50μm, ピッチ 60~70μm のドリルによる微細穴開け加工が可能となった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、企業参画型研究として原材料の提供や機械加工性の評価にご協力頂いた(株)フェローテックセラミックスに感謝します。

参考文献

- 1) 山名一男, 宮本正規, 七山幸夫. 快削性セラミックスの開発. 石川県工業試験場報告. 1986, vol. 34, p.63-70.
- 2) 宮本正規, 山名一男. ジルコン添加によるマイカガラスセラミックスの性能向上. 石川県工業試験場報告. 1988, vol.36, p.21-28.
- 3) 石川県, 住金セラミックス・アンド・クォーツ(株). 快削性ガラスセラミックスとその製造方法. 特開2007-246297. 2007-09-27.
- 4) 豊田丈紫, 佐々木直哉, 北川賢津一, 中村静夫. HIP を用いた新規セラミックス材料合成技術の開発. 石川県工業試験場報告. 2007, vol.56, p.75-78.
- 5) Dong Soo Baik. et al. Mechanical properties of Mica glass-ceramics. Journal of the American Ceramic Society. 1995, vol.78, p.1217-1222.