MoSi₂/oxide 系複合材料発熱体の寿命特性

江 莞

中国科学院上海硅酸盐研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 11 (2000), pp. 1089-1093
Special Issue on Advanced High Temperature Materials
© 2000 The Japan Institute of Metals

Working Life Evaluation of MoSi₂/oxide Composite Heating Elements

Wan Jiang

State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences 1295 Dingxi Road., Shanghai 200050, China

MoSi₂-oxide composites fabricated by using fine aluminosilicate powder (<0.2 μm) have demonstrated excellent low temperature oxidation and thermal shock resistance. Considering the heat-resistance characteristic of the MoSi₂-oxide composites, the composition of 20 and 25 vol% oxide was selected and evaluated as a heating element being used for thermal treatment equipment of fast thermal processing(FTP). It is found that the working life(with 10% change of resistance) of low-temperature oxidation resistance of the composite is over 126 times of the MoSi₂ heating element currently available on the market, and the life of the accelerated heating evaluation carried out repeatedly between 573-1673 K is above 110000 cycles. The working life of MoSi₂-oxide composites can be expected sufficient as a heating element for thermal treatment equipment of FTP.

(Received May 24, 2000; Accepted July 31, 2000)

Keywords: molybdenum disilicide, aluminosilicate, composite, heating element, fast thermal processing, low temperature oxidation, working life

1. 緒 言

近年、携帯電話やノートパソコン等の電気製品の軽量化、小型化に伴い、半導体デバイスは更なる微細化が求められてきている。また、これらの半導体製造に用いられる熱処理炉は、コスト低減のために急速昇降温熱処理(FTP: fast thermal process)が望まれてきており¹⁾、MoSi₂を発熱体として用いた熱処理炉が試されている²⁾。シリコンウエハーの急速昇降温熱処理プロセスでは、熱処理炉内を約 1.7 K/s の速度で昇温する必要がある、そのために発熱体自身は、炉内昇温速度の数倍の急速昇温が必要とされる。MoSi₂ 発熱体は、熱容量が低い、許容表面負荷密度が高い、耐熱衝撃性に優れる等の特徴を有しているため、上述したような急速昇降温熱処理プロセスに十分対応が可能である。しかしながら、半導体製造プロセスでは、発熱体は 1273 K 以下の低温度域で使用されることが多い。また、連続処理プロセスでは、773 K 前後での熱処理時間が長い¹⁾ため、MoSi₂ に特有の現象である低温度域でのペスト酸化³⁾により発熱体の短寿命化が懸念される。これまでの研究では、MoSi₂ のペスト酸化対策として、高温での予備酸化により MoSi₂ 表面への緻密な SiO₂ の保護皮膜形成、MoSi₂ の純度や相対密度の向上⁴⁾、或いは Si より酸素との親和力が強い元素の固溶複合化⁵⁾等の方法が検討されているが、十分なレベルにまで至っていないのが実

Fig. 1 Distribution model of oxides in MoSi₂/oxide composites.

状であった。これに対して、前報⁶⁾では、筆者らは MoSi₂ のペスト酸化に本質的に強い材料を開発するため、低温ペスト酸化に対する MoSi₂ 粒界の役割を考慮して材料設計を行い、複合化のプロセスにより MoSi₂ 系複合材料の耐低温酸化特性を飛躍的に改善することができた。

筆者らは、Fig. 1 に示すような結晶粒 3 の“線”粒界に、20~40 vol% のアルミノ珪酸塩酸化物を均質に分散させるこ

とにより酸化物のネットワーク組織を形成することを試みた⁶⁾。その結果、ペスト酸化特性が著しく改善されるばかりでなく、優れた耐熱衝撃性を有することが確認された。本報では、上記複合材料を用いた発熱体の急速昇降温熱処理プロセスへの適合性を検討するために、20 vol%および25 vol%の酸化物を添加した MoSi₂/oxide 系複合材料を作製し、電気抵抗の温度依存性や耐熱衝撃性等の発熱体としての基本特性、耐低温酸化性、耐熱性および耐久性等の長期安定性について評価を行った。

2. 実験方法

原料粉末は前報⁶⁾と同様、平均粒径 3.5 μm の MoSi₂ と平均粒径 0.2 μm 以下の Na 系アルミノ珪酸塩を用いた。アルミノ珪酸塩の含有量を 20, 25 vol% の割合で湿式混練した後、押出成形機により $\phi 3.5$ mm のエレメント素材と $\phi 7.0$ mm の端子素材を成形した。焼結は 1673 K で 7.2 ks 保持の条件を用いて Ar 雰囲気中で行った。発熱体特性として複合材料の固有抵抗の温度依存性は $\phi 3.5$ mm のエレメント素材を用いて自己通電加熱により、室温から 1673 K まで 5 K/s の速度で昇温させて 100 K 毎に素材両端の電圧と通過する電流を測定することにより求めた。また、複合材料の耐熱衝撃性を調査するために、焼結後の $\phi 3.5$ mm のエレメント素材に対して急速昇降温熱処理を行い、その処理前後の破壊強度を 4 点曲げ試験により測定した。このとき、破壊試験用サンプルの n 数は 30 とした。急速昇降温熱処理は大気中で自己通電加熱によりエレメント素材を 25 K/s の速度で 1773 K まで昇温させ、60 s 保持した後電源を切り、空冷させるという条件で行った。低温ペスト酸化試験用のサンプルは $\phi 3.5$ mm のエレメント素材を SiC 粉末使用のショットブラストにより焼結表面層を除去した後、長さ 100 mm に切断することにより作製した。酸化試験は 773 K で保持した大気炉内で行い、サンプル質量(低温酸化による粉化した部分を除いた質量)の経時変化を測定した。比較のため、市販の MoSi₂ エレメントから同サイズのサンプルを切り出して同時に評価した。発熱体としての使用特性(耐熱性・耐久性)を評価するために、 $\phi 3.5$ mm のエレメント素材と $\phi 7.0$ mm の端子素材を用いて U 字型の発熱体を作製し、大気中において Table 1 に示した条件で加速サイクル寿命試験を行った。一般に MoSi₂ 発熱体の推奨最大表面負荷密度は 2×10^{-3} W/m² で、Table 1 に示した条件はそれぞれ推奨値の 1.5 倍、2.0 倍と 2.3 倍である。各温度で両組成に対して 3 本のサンプルを評価して平均寿命を求めた。

3. 結果および考察

3.1 複合材料における電気抵抗の温度依存性

Fig. 2 に複合材料における電気抵抗率の温度依存性を示す。いずれの組成の複合材料の電気抵抗率も温度の上昇に伴い大きくなり、酸化物の含有量が多いほど抵抗の温度係数が大きくなる傾向を示した。正の抵抗の温度係数は MoSi₂ 系発熱体の特徴であり、酸化物を複合することによってその特

Table 1 The recipe of accelerated life test as a heating element for MoSi₂/oxide composites.

Best heating temp. (K)	1673	1773	1873
Surface load (W/m ²)	3.11×10^{-3}	3.94×10^{-3}	4.55×10^{-3}
Test condition (in a cycle)	Load/30 s $\rightarrow$ Unload/60 s

Fig. 2 Variation in resistivity MoSi₂/oxide composites as a function temperature.

Fig. 3 The Weibull-distribution of the fracture strength before rapid rising and falling temperature in MoSi₂/oxide composites.

徴が更に顕著になったことがわかる。抵抗発熱体の発熱量は電気抵抗率と電流密度に比例するため、温度係数が大きいほど急速昇温に適するが、温度係数が大きすぎると、高温になるほど電気抵抗が大きくなり、電流密度を維持するため大電圧が必要となる。そのため、材料組成を決定するときに発熱体の形状設計や制御システムの設計も考慮しなければならない。

3.2 急速昇降温処理による複合材料の強度変化

Fig. 3 に焼結後の 20 vol%oxide 組成のエレメント素材における破壊強度のワイブル分布を示す。より実用時の強度を反映するために素材表面が焼結肌の状態で破壊試験を行った。得られた最低破壊強度は 273 MPa, 最高破壊強度は

Fig. 4 The Weibull-distribution of the fracture strength after rapid rising and falling temperature in MoSi₂/oxide composites.

420 MPa, 平均破壊強度は 348 MPa で, ワイブル分布から求めた強度のパラッキを表すパラメーターである形状母数は 9.7 であった. 一方, Fig. 4 に急速昇降温処理後の同組成の素材における破壊強度のワイブル分布を示す. この場合, 最低破壊強度は 364 MPa, 最高破壊強度は 505 MPa, 平均破壊強度は 432 MPa で, 形状母数は 14.4 であった. 以上の結果により, 20 vol%oxide 組成のエレメント素材において, 急速昇降温熱処理を行っても破壊強度の低下が観察されず, 本系複合材料は優れた熱衝撃性を有することがわかった. また, 急速昇降温熱処理により素材表面に緻密なシリカ皮膜が得られたため, 焼結肌のような荒い表面がシリカ皮膜で被覆され, 表面皮膜の鏡面効果で平均破壊強度が 90 MPa ほど向上し, 形状母数も 4 ポイントほどあがり, エレメント素材の信頼性が改善されたことがわかった. 25 vol%oxide 組成のエレメント素材も同様の強度変化傾向を示した.

3.3 複合材料の耐低温酸化寿命

Fig. 5 に 773 K の温度で低温保持したサンプルの表面状態の変化を示す. 3.6 Ms 経過の時点で 20 と 25 vol%oxide の組成のサンプルは低温酸化による表面の変化が全く観察されなかった. この結果と対照的に市販のエレメントサンプルは既に低温酸化が起こり, 表面全体がベスト化された. 7.2 Ms 経過後, 20 と 25 vol%oxide 組成のサンプルは依然に変化が見られなかったが, 市販のエレメントサンプルは表面酸化層が脱落し, 低温酸化によるベストは更に進行した. 14.4 Ms 経過後も, まだ 20 と 25 vol%oxide の組成のサンプルにおいて表面変化がほとんど見られなかったが, 市販のエレメントサンプルはベストが内部まで進行したことにより, ほぼ中心部で破断したと同時に縦割れも起こり, 割れた内面上にもベストが著しく進んでいた. この現象から, ベストがある程度に進むと MoSi₂ 材料は単に表面から粉状化ではなく, 材料内部へのベスト進展により, 大きな内部応力が発生し^{7,8)}, 材料全体が破壊してしまうことがわかる. この現象は汎用の工業炉に用いられている発熱体の端子部(低温側)でよく観察される現象である. 汎用の工業炉では, コストパフォーマンスやメンテナンス性の観点から発熱体は比較的交

(1) Oxidized at 773K for 3.6Ms

(2) Oxidized at 773K for 7.2Ms

(3) Oxidized at 773K for 14.4Ms

Fig. 5 Surface appearances of MoSi₂/oxide composites oxidized at 773 K.

A sample: MoSi₂-25 vol%oxide. B sample: MoSi₂-20 vol%oxide. C sample: MoSi₂

換が容易な構造となっている. 一方, 半導体製造装置では, 高い均熱性が要求されるためにエレメントを一体化する必要がある. そのため, 汎用の発熱体に比べてコスト高になるばかりか, メンテナンス性に劣る. 更に半導体製造装置は低温酸化を生じやすい温度域で用いられることが多い. これらの点から半導体製造装置用の発熱体としては低温酸化に強く, 長寿命であることが必要不可欠となる.

Fig. 6 に低温酸化による各サンプルにおける質量の経時変化を示す. 市販の MoSi₂ エレメントのサンプル質量は試験時間の増加に伴いほぼ直線的に減少した. 一方, 20 vol%oxide の組成では, 14.4 Ms 経過してもサンプルの質量減少はわずか 0.07% で, およそ市販の MoSi₂ エレメントの 1/119

Fig. 6 Isothermal oxidation data for $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$ composites at 773 K.

Table 2 The rate of mass loss by low-temperature oxidation in $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$ composites.

The kinds of sample	MoSi_2	20 vol%	25 vol%
Loss rate ($\text{mass}\%/\text{s} \cdot 10^{-9}$)	577	4.86	2.50

である。また 25 vol%oxide の組成になると、サンプルの質量減少は更に少なく、14.4 Ms 経過の時点ではほぼ 20 vol% oxide の半分であった。質量変化曲線の傾きから各サンプルの減量速度を求め、Table 2 に示した。Fig. 6 と Table 2 の結果から、アルミノ珪酸塩酸化物の複合により MoSi_2 の低温酸化特性が著しく改善され、特に高温予備酸化をしなくてもベストのような低温酸化が起らないことがわかった。このような複合効果は酸化物の特性とその存在形態に関係している。まず MoSi_2 の粉末粒径より 1/10 以下の微細なアルミノ珪酸塩の添加によって酸化物相は MoSi_2 の粒界に沿って分布し、焼結時に焼結を促進させ内部欠陥の少ない緻密な焼結体を得、 MoSi_2 の耐低温酸化性を向上させた。更に 20 vol% 以上の微細なアルミノ珪酸塩酸化物を複合すると、Fig. 1 に示したように主に酸素の拡散経路となる MoSi_2 マトリックスの“線”粒界に沿って酸化物相のネットワーク組織が形成され、低温酸化を引き起こす酸素の拡散経路が遮断されて MoSi_2 の低温酸化を阻止することができたと考えられる⁶⁾。

次に、本複合材料を用いた発熱体素材の定温酸化による寿命を推定する。Fig. 6 の結果より市販品の MoSi_2 発熱体は、773 K での定温保持を行うと低温酸化により 14.4 Ms でサンプルは破断した。したがって、市販品の発熱体はこの時間を寿命と定義した。一方、本複合材料は前述したように低温酸化がほとんど生じないため、発熱体の本質的な寿命である発熱体材料の消耗から寿命を推定することとした。 MoSi_2 発熱体を用いた熱処理炉は、発熱体の抵抗値が、初期抵抗値に比べて 10% 以上変化すると温度制御性が悪くなり炉内温度分布が大きくなってしまう。そこで、本複合材料系を用いた発熱体は、初期の抵抗値から 10% 抵抗が変化したときを寿命と定義した。ここで、 MoSi_2 系の発熱体の消耗は表面酸化によって線径が細くなることのみと仮定する。この時、

Fig. 7 Life of the accelerated evaluating test for heating element of $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$ composites.

材料の電気抵抗率および発熱体長さは一定であるから、抵抗と線径の関係を表す Widemann-Frank の法則より、発熱体抵抗が 10% 増加したときの質量変化率は 8.88% となった。更に、酸化速度は一定と仮定した場合、Table 2 の酸化速度から 20 vol%oxide 組成の発熱体の重量減少が 8.88% になるまで必要な時間を発熱体の寿命として算出したところ、1.83 Gs と推定された。以上の結果から、低温酸化領域 (773 K) での連続試験において、本複合材料は市販品の 126 倍の寿命を有するものと推測された。

3.4 サイクル加速試験による複合材料の寿命推定

Fig. 7 に本複合材料系発熱体の各温度における加速サイクル寿命を示す。いずれの組成においても試験温度の増加に伴いサイクル寿命値が直線的に減少する傾向を示した。また、酸化物の含有量の少ない 20 vol%oxide の組成の寿命は 25 vol%oxide の組成に比べてより長寿命であることがわかった。

ところで、急速昇降温熱処理では、発熱体の表面温度は 1673 K を超えないため、Fig. 7 の直線関係から 1673 K 以下の温度域で 20 vol%oxide の組成は 300000 サイクル、25 vol%oxide の組成は 110000 サイクル以上の寿命を有することが推測される。この場合、発熱体の使用温度 (1273 K 以下) は材料自身の最高耐熱温度より低いため、 MoSi_2 発熱体の使用寿命に対して通電負荷時間による材料劣化への寄与が大きいと、加熱-冷却サイクルの熱衝撃による材料劣化への寄与が大きいと、加速試験における ON/OFF 可能なサイクル数を発熱体の寿命として検討してみた。急速昇降温熱処理の最短全処理時間は 3.6 ks で¹⁾、製造装置がフル稼働した場合、毎日可能な処理回数は 24 で、年間で最大の昇降温サイクルは 8760 サイクルとなる。単純に加速サイクル試験の結果から寿命を推定すると、急速昇降温熱処理用発熱体として 20 vol%oxide の組成は 34 年以上、25 vol%oxide の組成は 12 年以上使用可能と考えられる。

4. 結 論

本研究では、 $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$ 系複合材料の急速昇降温熱処理

用発熱体への適合性を検討してきた。その結果以下の知見を得た。

(1) アルミノ珪酸塩を複合した MoSi₂/oxide 系複合材料は正の抵抗温度係数を示し、アルミノ珪酸塩の添加量が多いほど抵抗温度係数が大きくなった。

(2) 20~25 vol% のアルミノ珪酸塩を添加した複合材料は急速昇降温処理による強度の低下は見られず、優れた耐熱衝撃特性を有することが確認された。

(3) MoSi₂ に微細なアルミノ珪酸塩を 20~25 vol% 添加することにより、複合材料の低温酸化を大幅に抑制することが出来た。また、773 K での連続試験により、本複合材料は市販品の 1/119 以下の酸化速度であることが確認され、推定寿命は市販品の126倍以上と見積もられた。

(4) サイクル加速試験により、本複合材料系を 1673 K 以下の温度域で用いた場合、20 vol% oxide 組成の発熱体で

300000 サイクル、25 vol% oxide 組成の発熱体で110000 サイクル以上の寿命を有すると推定された。

以上の結果により、本複合材料は急速昇降温熱処理用発熱体として適用可能であることが確認された。

文 献

- 1) K. Okumura: Nikkei Microdevices, No. 8(1997), 195-202.
- 2) Japanese Patent Application Laid-Open No. 206, 047/1993.
- 3) K. Kurokawa: Bulletin of the Japan Inst. Metals, **32**(1993), 668-675.
- 4) W. Jiang, T. Uchiyama, M. Nagumo and S. Sakaue: J. Japan Inst. Metals, **61**(1997), 247-248.
- 5) T. Maruyama: Materia Japan, **35**(1996), 1108-1113.
- 6) W. Jiang and T. Uchiyama: J. Japan Inst. Metals, **63**(1999), 1229-1230.
- 7) T. C. Chou and T. G. Nieh: JOM, December, (1993), 15-21.
- 8) C. G. McKamey, P. F. Toetorelli, J. H. DeVan and C. A. Carmichael: J. Mater. Res., **7**(1992), 2747-2755.