

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5006490号
(P5006490)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/19 (2006.01) C O 4 B 35/18 A

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-195912 (P2001-195912)	(73) 特許権者	000000240
(22) 出願日	平成13年6月28日 (2001.6.28)		太平洋セメント株式会社
(65) 公開番号	特開2002-356367 (P2002-356367A)		東京都港区台場二丁目3番5号
(43) 公開日	平成14年12月13日 (2002.12.13)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	平成20年1月15日 (2008.1.15)		特許業務法人アルガ特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2001-94479 (P2001-94479)	(74) 代理人	100068700
(32) 優先日	平成13年3月29日 (2001.3.29)		弁理士 有賀 三幸
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100089048
			弁理士 浅野 康隆
		(74) 代理人	100101317
			弁理士 的場 ひろみ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低熱膨張セラミックス及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ユークリプタイトと - S i C の含有量が異なる複数種の、平均粒径 10 μ m 以上 300 μ m 未満の顆粒を乾式混合して、不均一分散複合させた成形体を、真空又は不活性ガス雰囲気中、1100 ~ 1550 で焼成することにより得られ、ユークリプタイト70 ~ 95体積%、及び - S i C 5 ~ 30体積%を含有し、 - S i C が不均一分散されているセラミックス。

【請求項2】

ユークリプタイトと - S i C の含有量が異なる複数種の、平均粒径 10 μ m 以上 300 μ m 未満の顆粒を乾式混合して、不均一分散複合させた成形体を、真空又は不活性ガス雰囲気中、1100 ~ 1550 で焼成することを特徴とする、ユークリプタイト70 ~ 95体積%、及び - S i C 5 ~ 30体積%を含有し、 - S i C が不均一分散されているセラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックスに関し、更に詳細には、導電性を有し、低熱膨張でかつ高剛性であり、半導体製造工程等で好適に用いられるセラミックス、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体製造装置、精密機器、計測機器等の部品として、セラミックスが広く使用されている。例えば、半導体製造プロセスのシリコンウエハに配線を形成する工程においては、ウエハを支持又は保持するサセプタ、真空チャック、絶縁リング等や、露光装置のXYテーブル、ミラー等に、アルミナ、窒化珪素、炭化珪素等のセラミックスが用いられている。

【0003】

半導体製造プロセス等においては、LSIなどの高集積化に伴い、回路の微細化が急速に進められ、露光装置部材にも更なる高精度化が要求されてきている。このため、ユークリプタイト等のリチウムアルミノシリケートや、コーゼライト等のマグネシウムアルミノシリケートなどや、これらを主体とした高剛性セラミックス粒子を複合した熱膨張係数の小さい、低熱膨張セラミックスが使用され始めている。

10

【0004】

しかしながら、これらのセラミックスは、熱膨張係数は小さいものの、絶縁性であるため、例えば電子線描画装置のマスクホルダー等に使用する場合、使用しているセラミックスが帯電してしまい、そのために電子線に影響を与え、描画精度を低下させてしまうという問題があった。また、剛性も低いため、例えば露光装置のテーブルの部材に用いる場合、テーブルが変形する、固有振動数に伴う共振発生による位置決め時間が増加するなどの問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、熱膨張係数が小さく、しかも剛性が大きく、かつ帯電を防止するほどの導電性を有するセラミックス及びその製造方法を提供することにある。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、鋭意研究を行った結果、ユークリプタイトと特定の導電性化合物を特定の割合で組合わせて用いれば、低熱膨張性で、剛性が大きく、かつ導電性のセラミックスが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、ユークリプタイト70～95体積%、並びに TiB_2 、 ZrB_2 、 WC 、 TiC 、 ZrN 及び $-SiC$ から選ばれる1種以上の導電性化合物5～30体積%を含有することを特徴とするセラミックスを提供するものである。

30

【0008】

また、本発明は、ユークリプタイトと導電性化合物の含有量が異なる複数種の、平均粒径10 μm 以上300 μm 未満の顆粒を乾式混合して、不均一分散複合させた成形体を、真空又は不活性ガス雰囲気中、1100～1550で焼成することを特徴とする前記セラミックスの製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のセラミックスは、ユークリプタイトを70～95体積%、好ましくは75～90体積%含有する。70体積%未満では、熱膨張率が高くなり、95体積%を超えると、ヤング率が低くなる。

40

【0010】

また、本発明のセラミックスは、 TiB_2 、 ZrB_2 、 WC 、 TiC 、 ZrN 及び $-SiC$ から選ばれる1種以上の導電性化合物を5～30体積%、好ましくは10～25体積%含有する。5体積%未満では体積抵抗率が増加して帯電防止効果が得られにくく、かつ剛性が低くなり、30体積%を超えると、熱膨張係数が大きくなる。これらの導電性化合物のうち、特に $-SiC$ が、熱膨張係数がより小さいので好ましい。

【0011】

本発明のセラミックスの導電性は、体積抵抗率の低い特定の導電性化合物を用いることによって付与される。すなわち、電流がこれらの低抵抗率粒子の連結部を選択的に流れるこ

50

とにより、セラミックスの体積抵抗率が低下する。従って、ユークリプタイトに分散した、体積抵抗率の低い粒子の添加量が同じであれば、連結割合の多い方が電流は流れ易くなり、セラミックス全体の体積抵抗が低くなる。つまり、焼結性及びヤング率に影響を及ぼさない範囲で、これら低抵抗率粒子が不均一に分散されるのが好ましい。

【0012】

本発明のセラミックスの製造方法は特に制限されないが、前記のように、低抵抗粒子の連結をより増大し、セラミックスの体積抵抗率をより低下させるため、ユークリプタイトと導電性化合物の含有量が異なる複数種の、平均粒径10 μm以上300 μm未満の顆粒を乾式混合して、不均一分散複合させた成形体を得、これを真空又は不活性ガス雰囲気中、

10

1100～1550 で焼成することにより製造するのが好ましい。

用いるユークリプタイト及び導電性化合物粒子の粒径は、ユークリプタイトが0.3～5 μm、導電性化合物が0.3～5 μmであるのが、均一混合され易く、焼結し易いので好ましい。

【0013】

複数種の顆粒における導電性化合物の含有量の差は、50体積%以下、特に10～40体積%であるのが、焼成不良が抑制されるので好ましい。

また、顆粒の平均粒径が10 μm未満では、流動性が低下して、成形性も低下し、300 μmを超えると、同一成形体内の熱膨張係数のミスマッチが大きくなり、焼成で亀裂を生じるなどの焼成不良が生じる。

【0014】

20

本発明のセラミックスには、焼結助剤を配合することができ、例えばMgO、2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂等を用いることができる。特に、MgOが好ましい。

焼結助剤は、3重量%以下、特に0.5～2重量%配合するのが、セラミックスの熱膨張係数が小さく、ヤング率が高くなるので好ましい。

【0015】

各配合原料粉末は、エタノール、水、トルエン等の溶媒を加え、別々にボールミル等により十分混合し、必要に応じて結合剤を加えた後、スプレー式造粒機で造粒・乾燥し、配合原料の含有量が異なる複数種の顆粒を得る。次に、ブレンダー等で、顆粒を壊さない程度の剪断力による通常の乾式混合方法で複数種の顆粒を混合し、混合顆粒を得る。

次に、混合顆粒を、金型プレス、ラバープレス、冷間静水圧プレス等の成形手段により、

30

【0016】

焼成は、真空又はAr、N₂等の不活性ガス雰囲気中、1100～1550、特に1200～1400 で1～10時間程度行なうのが好ましい。1100 未満では緻密化が困難であり、1550 を超えると、成形体が溶融してしまう。また、大気などの酸化性雰囲気中で焼成すると、配合した導電性化合物が酸化されてしまい、焼成不良を引き起こす。

なお、顆粒を製造する際に結合剤を加えた場合には、焼成前に成形体を脱脂するのが好ましい。脱脂は、N₂等の不活性ガス雰囲気中、結合剤のガス化により顆粒が壊れないよう、例えば30 /時間程度の昇温速度で400～600 まで加熱して行うのが好ましい

40

【0017】

このようにして得られる本発明のセラミックスは、導電性を有し、低熱膨張性でかつ高剛性である。例えば、室温における体積抵抗率が10⁷ ・cm以下、特に10～10⁷ ・cm、更に10²～10⁷ ・cm；10～40 における熱膨張係数が-1～1×10⁻⁶/、特に-0.7～0.7×10⁻⁶/、更に-0.4～0.4×10⁻⁶/；室温でのヤング率が120GPa以上、特に120～160GPa、更に140～160GPaであるセラミックスを得ることができる。

【0018】

【実施例】

50

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

なお、表 2 中、実施例 1 ~ 5、7 及び 8 は参考例であり、本発明に含まれるものではない。

【0019】

実施例 1

(1) セラミックスの製造：

平均粒径 4 μm の市販のユークリプタイト粉末、及び表 1 に示す導電性化合物粒子を用い、表 2 に示す割合になるよう、ボールミルにより、それぞれ 2 種の配合原料（顆粒 1 及び顆粒 2）を作製した。この配合原料粉末 100 重量部に対し、エタノール 100 重量部を加え、24 時間混合粉碎した。結合剤 2 重量部を加えてスプレー式造粒機で造粒・乾燥し、平均粒径 80 μm の顆粒を得た。この 2 種類の顆粒を 0.5 kg づつ同量秤取り、計 1 kg を 10 L ポリ容器に入れ、120 rpm の速度で回転する架台に載せ、30 分間混合した。得られた混合顆粒をプレスで 50 × 50 × 10 mm の大きさに成形し、成形体を窒素中、500 で脱脂した後、アルゴン雰囲気中、1350 で 3 時間焼成して、セラミックスを得た。

10

【0020】

(2) 評価：

得られたセラミックスから試験片を切り出し、体積抵抗率、ヤング率及び熱膨張係数を測定した。

20

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 の体積抵抗率は、寸法 4 × 3 × 30 mm の試料の両端部及び端部から 10 mm の位置に、導電性ペーストで 1 mm 幅の電極を形成し、四端子法（JIS K 7194「導電性プラスチックの 4 探針法による抵抗率試験方法」に準拠）により測定した。実施例 8 の体積抵抗率は三端子法（JIS C 2141「電気絶縁用セラミックス材料試験方法」）により測定した。

また、ヤング率は共振法（JIS R 1602「ファインセラミックスの弾性率試験方法」）により、また熱膨張係数（JIS R 3251「低膨張ガラスのレーザー干渉法による線膨張率の測定方法」）はレーザー熱膨張率計（真空理工社製、LIX-1）を用いて測定した。

【0021】

30

【表 1】

	平均粒径 (μm)
TiB ₂	1.5
ZrB ₂	1.5
WC	1.2
TiC	0.9
ZrN	1.5
β -SiC	0.6

40

【0022】

【表 2】

	導電性化合物	顆粒1含有量*	顆粒2含有量*	平均含量(体積%)	体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	ヤング率(GPa)	熱膨張係数($\times 10^{-6}/\text{C}$)
実施例1	TiB ₂	15	15	15	10 ³	160	0.7
実施例2	TiB ₂	20	10	15	10 ²	160	0.7
実施例3	ZrB ₂	20	10	15	10 ²	140	0.4
実施例4	WC	15	5	10	10 ³	150	0.5
実施例5	TiC	15	5	10	10 ³	130	0.3
実施例6	β -SiC	40	10	25	10 ⁴	150	0.0
実施例7	ZrN	15	5	10	10 ³	120	0.3
実施例8	β -SiC	20	20	20	10 ⁷	140	0.0
比較例1	ZrB ₂	35	35	35	10 ⁻¹	180	1.7
比較例2	β -SiC	70	0	35	割れ	割れ	割れ

*：顆粒中の導電性化合物の含有量（体積%）

【0023】

表2の結果より、本発明のセラミックスは、帯電を防止することができ、剛性が高く、しかも低熱膨張のものであった。また、実施例1及び2の結果より、導電性化合物の含有量が異なる2種の顆粒を用いてセラミックスを製造することにより、より体積抵抗率の低いセラミックスを得ることができる。

【0024】

【発明の効果】

本発明のセラミックスは、導電性を有し、低熱膨張でかつ剛性が高いものである。従って、電子線描画装置においても、帯電品部材とすることができる。また、各種構造部品、例えば高微細な回路を形成するためのウエハに露光処理を行うなどの半導体製造用部品、例えば露光装置用ステージ、チャック、ミラー等として用いることができ、それにより、雰囲気温度変化に対しても寸法変化がなく、優れた精度が得られるとともに、振動に伴う精度の低下をも防止することができ、半導体素子製造の品質と量産性を高めることができる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100117156
弁理士 村田 正樹
- (74)代理人 100111028
弁理士 山本 博人
- (72)発明者 石井 守
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 井口 真仁
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 片岡 昌子
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 菊地 真哉
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開2002-179459(JP,A)
特開2002-220277(JP,A)
特開2002-133943(JP,A)
特開2001-068536(JP,A)
特開2000-233971(JP,A)
特開平08-012445(JP,A)
特開平04-026542(JP,A)
特開平04-349164(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/19