

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4719965号
(P4719965)

(45) 発行日 平成23年7月6日 (2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月15日 (2011.4.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/19 (2006.01)

C O 4 B 38/00 (2006.01)

C O 4 B 41/85 (2006.01)

C O 4 B 35/18 A

C O 4 B 38/00 3 O 3 Z

C O 4 B 41/85 C

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-309392 (P2000-309392)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成12年10月10日 (2000.10.10)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2001-172090 (P2001-172090A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成13年6月26日 (2001.6.26)	(72) 発明者	岩島 みのり
審査請求日	平成19年10月10日 (2007.10.10)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(31) 優先権主張番号	特願平11-287825		式会社 滋賀事業場内
(32) 優先日	平成11年10月8日 (1999.10.8)	(72) 発明者	川北 進
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	尾形 知彦
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		審査官	小川 武
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均径が 5 μ m 以下の独立した気孔を有し、スボジューメンを主成分とし、窒化ケイ素を副成分として含むセラミックスであって、(1) 該気孔の気孔率が 7 % 以下であり、(2) 比剛性 (ヤング率 (G P a) / 密度 (g / c m ³)) が 3 0 以上であり、(3) J I S R 1 6 1 8 による、2 0 ~ 3 0 における熱膨張係数の絶対値が $3 \times 1 0^{-7}$ / K 以下であるセラミックス。

【請求項 2】

J I S R 1 6 0 2 によるヤング率が 1 0 0 G P a 以上である請求項 1 記載のセラミックス。

【請求項 3】

副成分の含有量が 1 ~ 4 4 重量 % である請求項 1 または 2 記載のセラミックス。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のセラミックスを基材に使用してなる半導体製造装置用部材。

【請求項 5】

前記基材の表面に導電性被膜が形成されてなる請求項 4 記載の半導体製造装置用部材。

【請求項 6】

前記導電性被膜が炭化ケイ素、炭化チタン、炭素、窒化チタン及び窒化アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなるものである請求項 5 記載の半導体製造装置用

部材。

【請求項 7】

前記導電性被膜が窒化アルミニウム及び窒化チタンからなるものである請求項 6 記載の半導体製造装置用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置用部材の基材として好適に使用できるセラミックスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体素子の製造装置用に使用される部材、例えば、Siウエハ等の配線を形成する工程や、ウエハを支持または保持するために使用されるサセプタ、真空チャック、そして絶縁リングやその他の治具等、また、露光装置のXYテーブルの部材の基材には、比較的安価で、化学的にも安定であることからセラミックスが用いられている。

【0003】

一方、近年、半導体素子の回路パターン寸法の微細化と高集積化は、急速に進化しており、いわゆるフォトリソグラフィプロセスに要求される微細化のレベルは、ますます厳しくなりつつある。

【0004】

中でも、半導体の微細パターンを形成するためのフォトリソグラフィの中心となる露光プロセスにおいては、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の位置決め精度が要求されている従来のセラミックスを、これら半導体製造装置の部材に適用すると、要求される特性が不足し、部材の寸法変化等による露光の位置合わせ誤差が生じ、得られる製品の品質や歩留まりに大きな影響を及ぼしている。

【0005】

近年、かかる問題を解決するため、熱膨張係数の小さいコーディエライト系セラミックスを半導体製造装置用部材に適用する技術が、特開平11-100275号公報等に関示されている。

【0006】

また、耐熱衝撃性や断熱性が高く、低熱膨張係数を有する素材であるリチウムアルミノシリケイ酸塩のスポジューメンを、カルシウムシリケートと複合化して半導体製造装置用部材に適用する技術が、特開平11-92216号公報に関示されている。また、チタン酸アルミニウムが、耐熱性、比切削性に優れ、機械加工が容易な素材であることが、特開平11-60240号公報に関示されている。

【0007】

しかしながら、これらセラミックスが基材に用いられた装置用部材は、室温における熱膨張係数が大きく、雰囲気温度 0.1 の変化で、数 100nm ($0.1\mu\text{m}$)の寸法変化が生じることがあった。

【0008】

また、これら熱膨張係数の大きなセラミックスは気孔率が高く、いわゆる多孔質構造であるために強度的に脆くなり、塵、埃が気孔中に詰まる等の問題もあった。

【0009】

さらに、このようなセラミックスを、露光装置のステージのような、Siウエハを載置して高速で移動する部材に適用すると、露光位置に停止後、振動が減衰せず、露光精度が低下するという問題が生じていた。

【0010】

かかる現象は、露光によって半導体に形成する配線幅が細くなる程、顕著となる傾向があり、特に精度の高い配線を形成する場合には、上述した従来技術によるセラミックスを装置部材として適用することは甚だ困難であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、高緻密性、高剛性、低熱膨張性、及び高導電性等の優れた特性を有する、半導体製造用部品の基材に好適に使用できるセラミックス素材を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、かかる課題を解決するために、次の手段を採用する。即ち、平均径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の独立した気孔を有し、スポジューメンを主成分とし、窒化ケイ素を副成分として含むセラミックスであって、(1) 該気孔の気孔率が 7 % 以下であり、(2) 比剛性 (ヤング率 (GPa) / 密度 (g/cm^3)) が 30 以上であり、(3) J I S R 1 6 1 8 によ

10

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、かかる課題を解決するために、次の手段を採用する。即ち、前記セラミックスを基材に使用してなる半導体製造装置用部材である。

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

本発明者らは、半導体製造装置用部材における基材に好適に用いられるセラミックスについて鋭意検討し、いわゆる独立気孔という特定形態の気孔を有し、かつ、該気孔の気孔率と平均気孔径とが特定される範囲にあり、さらに、比剛性と熱膨張係数が特定される範囲

20

【 0 0 1 5 】

本発明のセラミックスは、平均径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の独立した気孔を有し、スポジューメンを主成分とし、窒化ケイ素を副成分として含むセラミックスであって、(1) 該気孔の気孔率が 7 % 以下であり、(2) 比剛性 (ヤング率 (GPa) / 密度 (g/cm^3)) が 30 以上であり、(3) J I S R 1 6 1 8 による、20 ~ 30 における熱膨張係数の絶対値が $3 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であるセラミックスである。

【 0 0 1 6 】

気孔が上で規定した範囲になく、また、比剛性が 30 未満、若しくは、前記熱膨張係数の絶対値が $3 \times 10^{-7} / \text{K}$ を越えると、露光装置用部材に適用した場合、精度が低下し、高微細な配線回路を形成することができなくなることがある。また、同様な観点から、比剛性は 35 ~ 70 の範囲内であるのが好ましい。

30

【 0 0 1 7 】

本発明によるセラミックスは、主成分として、スポジューメンを使用することにより製造されうるものである。

【 0 0 1 8 】

ここに「主成分」とは、対象成分が、55 ~ 99 重量 %、好ましくは 65 ~ 99 重量 %、セラミックス中に含まれていることをいう。

【 0 0 1 9 】

スポジューメンは、 $[\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2]$ の一般式で、表されるもの

40

【 0 0 2 0 】

主成分となるセラミックスは、スポジューメンでは、セラミックス 100 重量 % 中に、55 ~ 90 重量 %、好ましくは 65 ~ 95 重量 % となるように構成されてなるのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

スポジューメンは、絶縁性があり、低比重であり、室温、即ち 20 ~ 30 における熱膨張係数が負の値を示し、収縮し易い性質を有するセラミックスであり、そのヤング率も、100 GPa 未満と低く、脆いものであることから、物性向上のため、別種のセラミックスが添加されてなる。

50

【 0 0 2 2 】

かかる別種のセラミックスとしては、窒化ケイ素が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

かかる別種のセラミックス（以下、副成分という）の添加量は、窒化ケイ素の場合は、セラミックス 1 0 0 重量 % 中、 1 ~ 4 4 重量 %、好ましくは 1 0 ~ 3 5 重量 % の範囲内であるのが良い。

【 0 0 2 4 】

このような副成分は、正の熱膨張係数を示し、室温 2 0 ~ 3 0 で膨張する性質を有するものであり、かかる副成分を前記主成分に添加することにより、本発明によるセラミックスの J I S R 1 6 1 8 による、 2 0 ~ 3 0 における熱膨張係数の絶対値が、 $3 \times 10^{-7} / K$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-7} / K$ 以下となりうるのである。

10

【 0 0 2 5 】

また、副成分の添加量を上記した範囲内とすることにより、本発明によるセラミックスは、材料中の気孔が分離独立した、いわゆる独立気孔を有するものとなり、該気孔の、次式（ 1 ）で表される気孔率が 7 % 以下となりうるものとなり、好ましくは 5 % 以下、より好ましくは 3 % 以下となりうるものとなる。

【 0 0 2 6 】

気孔率（ % ） = [1 - （ 実際の密度 / 理論密度 ）] × 1 0 0 ・ ・ ・ （ 1 ）

尚、本発明では、例えば、主成分にスポジューメンを使用し、副成分に窒化ケイ素を使用すると、J I S R 1 6 0 2 によるヤング率が 1 0 0 G P a 以上となりうる。

20

【 0 0 2 7 】

以下、本発明によるセラミックスの製造法の一例を説明する。本発明によるセラミックスは、例えば、粒径が 5 μm 以下の、前記したような主成分と副成分で構成される無機粒子を、ボールミル等により十分に粉碎、混合し、金型プレス、冷間静水圧プレス、押し出し成型等の成形手段により任意の形状に成形した後、加圧焼結法又は常圧焼結法により、 9 0 0 ~ 1 9 0 0 、好ましくは 9 0 0 ~ 1 8 6 0 の温度範囲で焼結することによって製造することができる。

【 0 0 2 8 】

かかる製造方法においては、混合する主成分の無機粒子や副成分の無機粒子等の種類に応じて各々適合した焼結温度等の条件を選択するのが好ましい。例えば、主成分の無機粒子にスポジューメンを使用する場合には、 9 0 0 ~ 1 3 5 0 の温度範囲で焼結するのが良い。

30

【 0 0 2 9 】

また、これら製造条件における焼結時間は、 1 ~ 1 0 時間とするのが良い。尚、これら焼結は、大気中、減圧下、又は不活性ガス雰囲気中のいずれの雰囲気でも実施することができる。

【 0 0 3 0 】

本発明によるセラミックスは、試料支持台等の半導体製造装置用部材における基材として好適に使用できるものとなる。

【 0 0 3 1 】

40

また、かかる基材の表面に炭化ケイ素、炭化チタン、炭素、窒化チタン及び窒化アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種、好ましくは窒化アルミニウム及び窒化チタンからなる導電性被膜を形成させると、得られるセラミックスの導電性が著しく高まり、帯電による塵、埃の付着が効果的に防止され、異物による露光不良が低減するため、半導体製造装置用部材としてより好適な特性を発揮するものとなる。

【 0 0 3 2 】

尚、かかる導電性被膜は、P V D（Physical Vapor Deposition、物理蒸着法）やC V D（Chemical Vapor Deposition、化学的気相成長法）等によって、被膜の厚みが 0 . 5 ~ 2 0 μm となるように形成せしめるのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

50

【実施例】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 8)

平均粒径 5 μm のスポジューメン粉末と、平均粒径 4 μm の窒化ケイ素粉末を表 1、2 に示す割合とし、ボールミル中で 24 時間混合した。

【0034】

次に、ホットプレスを用いて 0.3 MPa の圧力を加えながら、表 1、2 に示す条件で加圧して焼結試料を作成し、この焼結試料を鏡面研磨することにより平板状のセラミックス材料を得た。

【0035】

上記セラミックス材料に対して、JIS R1618 に従い、0 ~ 50、20 ~ 30 の温度範囲における熱膨張係数を測定した。また、JIS R1602 に従い、超音波パルス法により、室温でのヤング率を測定した。さらに、気孔の平均径は、走査型電子顕微鏡を用いて観察して定量した。

【0036】

表 1 に、焼結温度を一定条件とし、スポジューメンと窒化ケイ素の構成比率を変更した内容を示す。

【0037】

ここに比較例 1 ~ 3 で得られた平板状セラミックスは、独立気孔の気孔率 4 % 以上、その平均径 10 μm 以上、比剛性 36 以下、20 ~ 30 における熱膨張係数 - 0.38 $\times 10^{-6} / \text{K}$ 以上、ヤング率 83 GPa 以下であり、多孔質で脆く、また、室温において収縮しており、品質の悪いものであった。

【0038】

一方、実施例 1 ~ 8 では、独立気孔の気孔率が 3 % 以下、その平均径 5 μm 以下、比剛性 38 以上と優れた値を示していた。また、これら実施例では、89 GPa 以上と高いヤング率を示し、窒化ケイ素の添加量を増すに従い、ヤング率は高まる傾向があった。中でも実施例 2 ~ 8 では 100 GPa 以上と非常に高い値となった。

【0039】

また、実施例 1 ~ 8 では、20 ~ 30 における熱膨張係数が - 0.27 $\times 10^{-6} / \text{K}$ 以下と優れた値を示した。

【0040】

さらに、実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 3 において、材料の表面に窒化アルミニウムと窒化チタン (AlN - TiN) の導電性被膜を PVD により形成せしめた所、比較例 1 ~ 3 では多孔質であったためか、剥離が生じた。一方、実施例 1 ~ 8 では、JIS K5400 で測定しても剥離は一切観察されず、半導体製造用部材として望ましい表面の導電性についても、表面抵抗率が $10^9 \cdot \text{cm}$ 以下と低くなり、効果的に付与されていることが確認できた。

【0041】

表 2 に、スポジューメンと窒化ケイ素の構成比率を 100 : 0、又は 89 : 11 とし、焼結温度を変化させた内容を示す。ここで、比較例 4 ~ 6 では、900 以上で焼結したが、多孔質であり、独立気孔の平均径が大きなものであった。

【0042】

一方、実施例 9 ~ 11 では、独立気孔の気孔率 3 % 以下、その平均径 5 μm 以下、比剛性 38 以上であった。また、実施例 9 ~ 10 では、ヤング率は 89 GPa 以上、熱膨張係数は - 0.3 $\times 10^{-6} / \text{K}$ 以下と特に優れた値を示した。

【0043】**【表 1】**

10

20

30

40

表 1

	構成比率 (%)		焼結条件 (°C)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)		ヤング率 (GPa)	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	比剛性 (-)	導電性被膜 表面抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)
	スボジューメン	窒化珪素		0~50°C	20~30°C					
実 施 例	1	93	7	1250	-0.29	-0.27	89	3	5	38
	2	89	11	1250	-0.25	-0.24	101	3	5	41
	3	83	17	1250	-0.15	-0.14	106	3	4	43
	4	82	18	1250	-0.13	-0.10	111	3	4	45
	5	80	20	1250	-0.07	-0.05	113	2	1	45
	6	77	23	1250	-0.04	-0.02	117	3	1	46
	7	74	26	1250	-0.01	0.00	120	2	0.5	47
	8	67	33	1250	0.20	0.15	130	3	0.2	52
比 較 例	1	100	0	1250	-0.82	-0.76	58	10	50	剥離
	2	98	2	1250	-0.50	-0.47	76	5	15	剥離
	3	95	5	1250	-0.40	-0.38	83	4	10	剥離

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

	構成比率 (%)		焼結条件 (°C)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)		ヤング率 (GPa)	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	比剛性 (-)
	ス波ジューメン	窒化珪素		0~50°C	20~30°C				
実施例 9	89	11	900	-0.24	-0.24	89	3	5	38
実施例 10	89	11	1100	-0.25	-0.24	101	3	5	41
実施例 11	89	11	1250	-0.25	-0.24	106	3	4	43
比較例 4	89	11	850	-	-	-	-	-	-
比較例 5	100	0	900	-0.82	-0.76	47	25	100	20
比較例 6	100	0	1100	-0.82	-0.76	54	17	70	24
比較例 7	100	0	1250	-0.82	-0.76	58	10	50	26
比較例 8	100	0	1300	-0.82	-0.76	90	0	0	28

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、雰囲気温度変化に対して寸法変化が極めて小さく、さらに半導体製造装置用部品の基材に用いた場合に、その基材の表面に導電性被膜を形成させれば、表面抵抗率が $10^9 \cdot cm$ 以下と低くなる等の優れた特性を有するセラミックスが提供できる。

【0046】

また、本発明によるセラミックスは、基材に高い品質特性が要求される、露光装置用ステージ等の半導体製造装置用部品に好適に使用できるものとなる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-081278(JP,A)
特開平09-063749(JP,A)
特開平05-254950(JP,A)
特開平04-338178(JP,A)
特開平07-138084(JP,A)
特開2000-344585(JP,A)
特開2000-281454(JP,A)
特開昭64-042366(JP,A)
特開2000-001386(JP,A)
特開2001-058867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00,35/10,35/19、35/447
C04B 38/00-38/10