

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-232667

(P2006-232667A)

(43) 公開日 平成18年9月7日(2006.9.7)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO4B 35/19	(2006.01)	CO4B 35/18		A	4G030
HO1L 21/683	(2006.01)	HO1L 21/68		R	5F031

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-102218 (P2006-102218)	(71) 出願人	000006633
(22) 出願日	平成18年4月3日(2006.4.3)		京セラ株式会社
(62) 分割の表示	特願平11-22111の分割	(72) 発明者	井原 俊之
原出願日	平成11年1月29日(1999.1.29)		鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社国分工場内
		Fターム(参考)	4G030 AA02 AA07 AA36 AA37 BA24 GA27 5F031 CA02 HA02 HA16 PA30

(54) 【発明の名称】 低熱膨張性セラミックスおよびそれを用いた半導体製造装置用部材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体製造工程で使用される露光装置等の各種装置、部品及び治具の材料として最適なものであって、軽量で低熱膨張率を有すると共に高剛性のセラミックスと、その製造方法を提供する。

【解決手段】一般式 $LiAlSiO_4$ で表される - ユークリプタイトを95~99重量%、マグネシアを1~5重量%を含む低熱膨張セラミックスであり、その低熱膨張セラミックスのポイド率は、0.1体積%未満であり、その平均ポイド径が2ミクロン未満のものである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $LiAlSiO_4$ で表される - ユークリプタイトを95～99重量%、マグネシアを1～5重量%を含むことを特徴とする低熱膨張性セラミックス。

【請求項2】

ポイド率が0.1体積%未満であることを特徴とする請求項1記載の低熱膨張性セラミックス。

【請求項3】

平均ポイド径が2 μm 未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の低熱膨張性セラミックス。

10

【請求項4】

前記一般式 $LiAlSiO_4$ で表される - ユークリプタイトは、重量%比で $Li_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 12.5 : 40.5 : 47$ 、且つ前記重量%のバラツキは1重量%以内の成分組成であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の低熱膨張性セラミックス。

【請求項5】

熱膨張率が $-0.4 \times 10^{-6} /$ 以上、且つ $0.1 \times 10^{-6} /$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の低熱膨張性セラミックス。

【請求項6】

前記マグネシアは、その原料粉末の平均粒径が0.5 μm 以上、且つ0.7 μm 以下であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の低熱膨張性セラミックス。

20

【請求項7】

請求項1乃至5の何れかに記載の低熱膨張性セラミックスを用いて形成することを特徴とする半導体製造装置用部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体製造工程等で使用される、露光装置用のX-Yステージ、静電チャック及びその構造部品、ミラー等の部材に適した軽量で高剛性の低熱膨張性セラミックスと半導体製造装置用部品に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、LSI等の半導体電子回路部品の高集積化に伴い、回路線幅及び回路デザインルールの微細化が急速に進められ、回路線幅は0.35 μm から0.10 μm まで微細化しつつある。そして、Siウェハに微細な回路線幅の電子回路を形成するための露光装置に対して、構造的に高精度及び高い位置精度が要求されるようになってきており、例えば露光装置のX-Yステージにおいては10 nm未満の位置決め精度が要求され、製品の品質向上や歩留まり向上、高スループットを実現する上で、露光装置の位置合わせ誤差の低減が大きな要素技術として捉えられている。

【0003】

40

従来、上記したようなLSI等の半導体電子回路部品の製造工程において、シリコンウェハに配線を形成する工程でシリコンウェハを支持又は保持するためのサセプタ、真空チャック、静電チャック、絶縁リング及びその他治具等用のセラミックス材料として、比較的安価で化学的に安定であることからアルミナセラミックスや窒化珪素セラミックスが広く用いられてきた。また、露光装置のX-Yステージ等の材料としても、従来よりアルミナセラミックスや窒化珪素セラミックス等が同様に用いられてきた。

【0004】

また、近年、コーゼライトセラミックスの低熱膨張性を利用して、半導体製造用の各種部品及び治具としてコーゼライトセラミックスを使用することが提案されている(特開平1-191422号公報、特公平6-97675号公報参照)。前記特開平1-191

50

422号によれば、X線露光用のマスク基板に接着する補強リングを、 SiO_2 、インバー等とコーゼライトセラミックスによって作製することによって、メンブレンの応力を制御することが記載されている。また、特公平6-97675号には、シリコンウェハを載置する静電チャック用基板としてアルミナセラミックスやコーゼライトセラミックスを使用することが開示されている。

【0005】

また従来、低熱膨張性セラミックスとして、コーゼライトセラミックスやリチウムアルミノシリケートセラミックス(LiAlSiO_4 であり、以下、LASとする)が知られている。コーゼライトセラミックスについては、コーゼライト粉末或いはコーゼライトセラミックスを形成する MgO 粉末、 Al_2O_3 粉末、 SiO_2 粉末を配合した原料粉末に、焼結助剤として希土類酸化物や CaO 、 SiO_2 、 MgO 等を添加し、所定形状に成形後、1000~1400の温度で焼成することによって製造することが公知である(特公昭57-3629号公報、特開平2-229760号公報参照)。

10

【0006】

LAS系セラミックスのうち特に - スポジューメンについては、天然原料を使用して所定形状に成形後、1100~1400の温度で焼成することによって作製されることが知られている(特公昭53-9605号公報、特公昭56-164070号公報参照)。また、 Al_2O_3 が25~70重量%、 SiO_2 が25~70重量%、 Li_2O が1~5重量%及び不純物が5重量%以下である $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ 系低膨張性溶射材料であって、コークス炉の補修材料として使用され、機械的強度に優れ緻密な溶射膜を形成できる溶射材料が提案されている(特開昭63-25280号公報参照)。

20

【特許文献1】特開平1-191422号公報

【特許文献2】特公平6-97675号公報

【特許文献3】特公昭57-3629号公報

【特許文献4】特開平2-229760号公報

【特許文献5】特公昭53-9605号公報

【特許文献6】特公昭56-164070号公報

【特許文献7】特開昭63-25280号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

半導体製造工程で使用される各種装置、部品及び治具用として、一般的に用いられてきたアルミナセラミックス、窒化珪素セラミックス等のセラミックスは、金属に較べて軽量で熱膨張率が小さく、剛性も大きい。それぞれの比重はアルミナセラミックスが3.8、窒化珪素セラミックスが3.2と軽量である。しかしながら、露光装置の軽量化、またX-Yステージ等の駆動系部材の軽量化によるモーター負荷低減、振動抑制のために、より軽量化が必要とされてきている。一方、露光装置の使用温度帯である10~40での熱膨張率は、アルミナセラミックスが約 $5.0 \times 10^{-6} /$ 、窒化珪素セラミックスが約 $1.5 \times 10^{-6} /$ であり、回路デザインルールの微細化と共に露光時の熱変形を軽減するために、より低熱膨張率のものが必要とされてきている。

40

【0008】

これに対して、コーゼライト系セラミックスは熱膨張率が $0.2 \times 10^{-6} /$ 以下であり、アルミナセラミックスや窒化珪素セラミックスに較べて熱膨張率が低い。しかしながら、剛性の点では、アルミナセラミックスが約350GPa(ギガパスカル)、窒化珪素セラミックスが約300GPaであるのに対し、多孔質のコーゼライトセラミックスが70~90GPaと低い。コーゼライトセラミックスを露光装置等に用いる場合、変形や固有振動数低下に伴う共振発生によるSiウェハ位置決め時間の増加が懸念される。最近の報告では、緻密質コーゼライトセラミックスとして、比重2.7、ヤング率130~140GPaを有するものがあり、変形対策や固有振動数の向上について期待されている。ただし、比重はアルミナセラミックスや窒化珪素セラミックスと較べると小さ

50

いものの、露光装置の重量軽減、部材重量軽減のために、更なる比重低下が望まれる。

【0009】

LAS系セラミックスの - スポジューメンについては、比重 $2.0 \sim 2.4$ 、熱膨張率が $0.3 \times 10^{-6} \sim 2.7 \times 10^{-6} /$ 、磁器が気孔を有するもので $-0.3 \times 10^{-6} \sim -1.0 \times 10^{-6} /$ と低い値を示すが、ヤング率は $60 \sim 80 \text{ GPa}$ と低い。LAS系セラミックスの熱膨張率の低さは、結晶軸方向の異方性によるものとそれに伴うマイクロクラックの存在がその要因とされる。マイクロクラックは、結晶軸方向の異方性の大きさが大きいほどよく見られる。マイクロクラックを抑制する方法は、マイクロクラック発生の臨界粒径を見極め、臨界粒径内で磁器結晶を制御することとされる。

10

【0010】

このように、露光装置等用の材料として、軽量、低熱膨張率、高剛性等の特性が要求されており、特に金属と比較して軽量及び低熱膨張性を有するセラミックスが望ましく、剛性については組成設計等に対応することが考えられるが、これらの諸特性を共に満足するセラミックスは従来存在しなかった。

【0011】

従って、本発明は上記事情を鑑みて完成されたものであり、その目的は、半導体製造工程で使用される露光装置等の各種装置、部品及び治具の材料として最適なものであって、軽量で低熱膨張率を有すると共に高剛性のセラミックスと、その製造方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の低熱膨張性セラミックスは、一般式 LiAlSiO_4 で表される - ユークリプタイトを $95 \sim 99$ 重量%、マグネシアを $1 \sim 5$ 重量%を含むことを特徴とする。

【0013】

また、本発明の低熱膨張性セラミックスは、ポイド率が 0.1 体積%未満であることを特徴とする。

【0014】

さらに、本発明の低熱膨張性セラミックスは、平均ポイド径が $2 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする。

30

【0015】

またさらに、本発明の低熱膨張性セラミックスは、前記一般式 LiAlSiO_4 で表される - ユークリプタイトは、重量%比で $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 12.5 : 40.5 : 47$ 、且つ前記重量%のバラツキは 1 重量%以内の成分組成であることを特徴とする。

【0016】

さらにまた、本発明の低熱膨張性セラミックスは、熱膨張率が $-0.4 \times 10^{-6} /$ 以上、且つ $0.1 \times 10^{-6} /$ 以下であることを特徴とする。

【0017】

また、本発明の低熱膨張性セラミックスは、前記マグネシアは、その原料粉末の平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上、且つ $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

40

【0018】

また、本発明の半導体製造装置用部材は、前記低熱膨張性セラミックスを用いて形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明は、化学式 LiAlSiO_4 で表される - ユークリプタイトを $95 \sim 99$ 重量%、マグネシアを $1 \sim 5$ 重量%を含むことにより、熱膨張率 $-0.4 \times 10^{-6} \sim 0.1 \times 10^{-6} /$ 、ヤング率 $110 \sim 120 \text{ GPa}$ 、比重が $2.2 \sim 2.4$ と軽量で低熱膨張率を有すると共に高剛性のセラミックスが得られる。そして、本発明の低熱膨張性セラ

50

ミックスは、超微細な電子回路を形成するために半導体ウェハに露光処理等を行う半導体製造用の各種装置及び部品、例えばX-Yステージ及びその部品、真空チャック、静電チャック、ミラー等に用いることにより、温度変化に対する寸法安定性に優れ、変形や振動の影響が実質的に解消される。

【0020】

さらに、本発明は、低熱膨張性セラミックスの中でも特に比重の小さいLAS系セラミックスであって、更に熱膨張率が低い - ユークリプタイトを焼結法、好ましくは更に焼結後のホットプレス（加圧加焼）法により緻密化することでマイクロクラック発生を抑え、低熱膨率を有しかつ高剛性の材料を得ることができる。また、 - ユークリプタイトにマグネシアを所定量含有させることで、低熱膨張率を維持して - ユークリプタイトを緻密化させることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の低熱膨張性セラミックスは、軽量低熱膨張特性を有するLAS系セラミックスであって、特に - ユークリプタイトとして知られる一般式 $LiAlSiO_4$ で表される複合酸化物から構成される。また、この低熱膨張性セラミックス中には、焼結助剤としてMgOを1~5重量%含有させる。MgO自身の熱膨張率は、評価温度領域20~1000で $13 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6} /$ であり、その添加量が5重量%を越えると液相分の増加により熱膨張率が増大する。また、添加量が1重量%未満では - ユークリプタイトが緻密化しない。MgO以外の焼結助剤の場合、焼結温度が上昇し粒成長を伴い、マイクロクラック発生を生じる傾向が強い。尚、本発明の低熱膨張性セラミックスは、 - ユークリプタイト及びMgO以外に微量の不純物を含んでいても良い。

20

【0022】

本発明の低熱膨張性セラミックスにおいて、ポイド率（気孔率）が0.1体積%未満かつ平均ポイド径が2 μ m未満であるのが好ましく、ポイド率が0.1体積%以上では、鏡面加工後の製品面の光反射率が低くなる。平均ポイド径が2 μ m以上では、半導体製造装置に用いたとき光によってSiウェハ等の位置決めを行う際に、位置決め用として十分な光反射特性が得られない。より好ましくは、最大ポイド径が3 μ m未満である。

【0023】

本発明の軽量低熱膨張性セラミックスは以下の工程〔1〕~〔3〕のようにして製造する。

30

【0024】

〔1〕重量%比で $Li_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 12.5 : 40.5 : 47$ に調製した原料粉末を用いる。各成分の増減により結晶中にムライト生成やクリストバライト生成が見られるようになる。その場合、熱膨張率が増加するため、重量%比のバラツキは1重量%以内に抑えることが好ましい。そして、アルコキッド法で製造した上記組成比で平均粒径5~7 μ mのLAS原料粉末95~99重量%に対して、比表面積 $12 \sim 14 m^2 / g$ 、平均粒径0.5~0.7 μ mのMgO粉末を1~5重量%添加する。

【0025】

〔2〕LAS原料粉末とMgO粉末を配合の後、振動ミル等を使用して平均粒径1 μ m未満となるように粉碎混合し、所定形状に成形する。

40

【0026】

〔3〕大気雰囲気下で1000~1200、好ましくは1040~1130で焼結させることで、比重2.2~2.4、熱膨張率 $0.4 \times 10^{-6} \sim 0.1 \times 10^{-6} /$ 、ヤング率110~120GPaとなる軽量且つ高剛性の低熱膨張性セラミックスを製造できる。また、LAS原料粉末及びMgO粉末からなる原料粉末を所定形状に成形した後、大気雰囲気下で900~1000で相対密度90%以上に焼結した後、1100~1200、100気圧以上で加圧焼成することにより、気孔率0.1%未満かつ平均ポイド径2 μ m未満に緻密化することができる。加圧焼成時の温度が1100未満では磁器の緻密化が不十分であり、1200を超えると磁器の溶融がはじまり良好な磁器が得ら

50

れなくなる。また、圧力100気圧未満では、ポイド低減効果が得られない。

【0027】

このようにして得られた低熱膨張性セラミックスは、窒化珪素セラミックスやコーゼライトセラミックス、KZP（リン酸ジルコニウムカリウム）と比較して、比重が2.2～2.4と小さく、アルミナセラミックス及び窒化珪素セラミックスと比較して、熱膨張率が $-0.4 \times 10^{-6} \sim 0.1 \times 10^{-6} /$ と熱膨張率が実質的に0、又は0近傍の値を示す。また、コーゼライトセラミックス等の低熱膨張材料の中ではヤング率が110～120GPaと高くなる。更に、半導体製造用の露光装置等用として、表面平滑性や表面コーティング性に優れる、ポイド率0.1体積%未満かつ平均ポイド径2 μ m未満の軽量低熱膨張性及び高剛性特性を有する。

10

【0028】

かくして、本発明は、半導体製造工程で使用される露光装置等の各種装置、部品及び治具の材料として最適なものであって、軽量で低熱膨張率を有すると共に高剛性のセラミックスを得ることができる。

【0029】

尚、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行っても何ら差し支えない。

【実施例】

【0030】

（実施例1）平均粒径5.5 μ mの - ユークリプタイト粉末に対して、比表面積12.6 m^2 / g 、平均粒径0.6 μ mのMgO粉末を、0重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%の割合で各々配合して原料粉末を調製し、これらを振動ミルにより72時間混合した後、造粒、乾燥後、乾式プレス成形により試験片形状にした。原料粉末の平均粒径及びMgO添加量が種々に異なる8種類の試験片について、更に各々焼成温度を変えて大気雰囲気下で焼成し、セラミックス磁器を製作し評価を行った。このうち、気孔率が0.1%未満となる緻密体を得られたNo.3, 4, 5の1040焼成品について、特性評価を行った。評価結果は表2に示す。尚、表1においてw t %は重量%、v o l %は体積%を意味し、原料粉末の平均粒径はマイクロトラック法によって測定した。

20

【表 1】

NO	原料平均 粒径 (μm)	MgO 添加量 (wt%)	烧成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比重	気孔率 (vol%)
1	1.8	2	1020	1.8	20~30
			1150	2.2	2.1
			1180	2.2	2.4
			1220	2.1	2.8
			1250	2.1	3.1
2	0.7	0	1130	1.5	30<
			1230	2.3	1.4
			1320	2.3	2.6
			1380	2.2	5.8
3	0.7	1	920	1.8	20<
			1040	2.3	<0.1
			1130	2.2	<0.1
			1230	2.2	2.0
4	0.7	2	920	1.8	20<
			1040	2.4	<0.1
			1130	2.3	<0.1
			1230	2.3	2.0
5	0.7	3	920	1.8	18<
			1040	2.4	<0.1
			1130	2.4	<0.1
			1230	2.3	2.0
6	0.7	4	920	1.8	17<
			1040	2.4	<0.1
			1130	2.3	0.2
			1230	2.3	2.1
7	0.7	5	920	1.8	10<
			1040	2.3	<0.1
			1130	2.3	0.3
			1230	2.3	2.2
8	0.7	6	920	1.8	5<
			1040	2.3	0.8
			1130	2.3	1.7
			1230	2.3	2.2

10

20

30

40

【表 2】

	測定値
比重	2.3
気孔率(vol%)	0.1<
ヤング率(GPa)	110~120
$\alpha (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$	-0.4~0.1

※ α 測定温度域:0~30°C

【0031】

表1に示すように、NO.1のLAS原料粉末の平均粒径1.8 μm 、MgO2wt%のものでは、いずれの焼成温度においてもポイド率が2.1体積%以上となり、緻密体は得られなかった。NO.2の平均粒径0.7 μm 、MgO0wt%のものでは、いずれの焼成温度においてもポイド率が2.6体積%以上となり、緻密体は得られなかった。NO.3の平均粒径0.7 μm 、MgO1wt%のものでは、焼成温度1040, 1130でポイド率が0.1体積%未満となり、緻密体を得られた。NO.4の平均粒径0.7 μm 、MgO2wt%のものでは、1040, 1130でポイド率が0.1体積%未満となり、緻密体を得られた。

【0032】

また、NO.5の平均粒径0.7 μm 、MgO3wt%のものでは、1040, 1130でポイド率が0.1体積%未満となり、緻密体を得られた。NO.6の平均粒径0.7 μm 、MgO4wt%のものでは、1040でポイド率が0.1体積%未満となり、緻密体を得られた。NO.7の平均粒径0.7 μm 、MgO5wt%のものでは、1040でポイド率が0.1体積%未満となり、緻密体を得られた。NO.8の平均粒径0.7 μm 、MgO6wt%のものでは、いずれの焼成温度においてもポイド率が0.8体積%以上となり緻密体は得られなかった。

【0033】

表2に示すように、本発明に基づき、 α -ユークリプタイト粉末に、比表面積12.6 m^2/g 、平均粒径0.6 μm のMgO粉末を1~3重量%加え、平均粒径0.7 μm に粉砕した原料粉末を使用して、大気雰囲気下で1040で焼成することにより、比重2.3、熱膨張率 $-0.4 \times 10^{-6} \sim 0.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率110~120GPa、気孔率0.1体積%未満の緻密なセラミックスを得ることができた。また、原料粉末を中空体とすることで更に軽量化することも可能である。

【0034】

(実施例2)平均粒径5.5 μm の α -ユークリプタイト粉末に対して、比表面積12.6 m^2/g 、平均粒径0.6 μm のMgO粉末を、2重量%、5重量%の割合で各々配合して原料粉末を調製し、これらを振動ミルにより72時間混合した後、造粒、乾燥後、乾式プレス成形により試験片形状にした。その後、焼成温度1000で焼成した後、HP(加圧焼成)処理を行った。HP条件は、加圧力を100気圧、300気圧の2種とし、それぞれに対し1000, 1100, 1200, 1300で焼成し、合計8種類のHP処理を行った。これらにつき平均ポイド率(気孔率)、平均ポイド径の評価を行い、その結果を表3に示す。尚、平均ポイド率及び平均ポイド径の測定は、試験片表面又は断面の光学顕微鏡による倍率100倍又は1000倍の写真を10視野とり、ポイドを球状であると仮定し画像処理してポイドの占有面積から平均ポイド率を近似的に導出し、ま

10

20

30

40

50

た平均ポイド径は各ポイド径を観測し平均値をとることで行った。

【表 3】

加圧力		処理温度(°C)			
		1000	1100	1200	1300
100気圧	平均ポイド率(vol%)	0.8	0.1<	0.1<	*
	平均ポイド径(μm)	4.0	1.2	1.8	*
300気圧	平均ポイド率(vol%)	0.5	0.1<	0.1<	*
	平均ポイド径(μm)	3.2	1.0	1.9	*

*:材料融解のため評価不可

【 0 0 3 5 】

加圧力が100気圧では処理温度1100~1200 で、平均ポイド率が0.1体積%未満、平均ポイド径が1.2~1.8 μmとなった。1300 で -ユークリプタイトは溶融した。300気圧では処理温度1100~1200 で、平均ポイド率が0.1体積%未満、平均ポイド径が1.0~1.9 μmとなった。1300 で -ユークリプタイトは溶融した。従って、1100 ~1200 の範囲で平均ポイド率0.1体積%未満、平均ポイド径2 μm未満のセラミックス磁器が得られることが判明した。

10

20