

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5762522号  
(P5762522)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int.Cl. F I  
C O 4 B 35/195 (2006.01) C O 4 B 35/16 A

請求項の数 5 (全 12 頁)

|               |                              |           |                    |
|---------------|------------------------------|-----------|--------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-501087 (P2013-501087) | (73) 特許権者 | 000006633          |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年2月22日 (2012.2.22)       |           | 京セラ株式会社            |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2012/054243            |           | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 |
| (87) 国際公開番号   | W02012/115136                | (72) 発明者  | 古瀬 辰治              |
| (87) 国際公開日    | 平成24年8月30日 (2012.8.30)       |           | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 |
| 審査請求日         | 平成25年8月10日 (2013.8.10)       |           | 京セラ株式会社内           |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2011-38567 (P2011-38567)   | (72) 発明者  | 瀬野 裕明              |
| (32) 優先日      | 平成23年2月24日 (2011.2.24)       |           | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           | 京セラ株式会社内           |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2011-146034 (P2011-146034) | (72) 発明者  | 飯田 修一              |
| (32) 優先日      | 平成23年6月30日 (2011.6.30)       |           | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      | (72) 発明者  | 岡山 幸樹              |
|               |                              |           | 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 |
|               |                              |           | 京セラ株式会社内           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コージェライト質焼結体およびこのコージェライト質焼結体からなる半導体製造装置用部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主結晶相がコージェライトであり、副結晶相として、アルミナ、ムライトおよびサフィリンを含み、粒界にCaを含む非晶質相が存在してなり、前記主結晶相の結晶相比率が95質量%以上97.5質量%以下であり、前記副結晶相の結晶相比率が2.5質量%以上5質量%以下であり、全量中に対するCaの含有量がCaO換算で0.4質量%以上0.6質量%以下であり、さらにジルコニアを含み、全量中に対するジルコニアの含有量が0.1質量%以上1.0質量%以下であることを特徴とするコージェライト質焼結体。

【請求項2】

前記副結晶相の結晶相比率における占有率が、前記アルミナが35%以上45%以下であり、前記ムライトが25%以上35%以下であり、前記サフィリンが25%以上40%以下であることを特徴とする請求項1に記載のコージェライト質焼結体。

【請求項3】

CIE1976L\*a\*b\*色空間における明度指数L\*が70以上82以下であり、クロマティクネス指数a\*、b\*がそれぞれ-5以上1以下であり、0以上2以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のコージェライト質焼結体。

【請求項4】

結晶相としてMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含んでいることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のコージェライト質焼結体。

【請求項5】

10

20

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のコーゼライト質焼結体からなることを特徴とする半導体製造装置用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーゼライト質焼結体およびこのコーゼライト質焼結体からなる静電チャック、ステージ、半導体製造プロセスにおける治具などの半導体製造装置用部材に関する。

【背景技術】

【0002】

コーゼライト質焼結体は、従来から低熱膨張セラミックスとして知られており、フィルター、ハニカム、耐火物等に用いられている。そして、近年では、この低熱膨張性を利用して、半導体製造装置用部材としてコーゼライト質焼結体が用いられている。

【0003】

具体的には、半導体製造装置の一つである露光装置において、例えば、シリコンウエハを載置する支持体であるステージが上述した半導体製造装置用部材にあたる。そして、このようなステージにおいては、露光精度を向上させるべく、露光処理時の熱による寸法変化が小さく形状安定性に優れていること、シリコンウエハは載置して移動した後の振動が生じにくいことが求められていることから、ステージを構成する部材には、低熱膨張性に加えて、振動が生じにくい高い剛性（ヤング率）を有していることが求められている。

【0004】

そこで、コーゼライト質焼結体の剛性を高めるべく、希土類元素酸化物を所定の比率で複合化し、かつコーゼライト結晶の粒界に前記希土類元素酸化物を特定の結晶相として存在させることにより、低熱膨張特性を阻害することなく焼結性を高め、ヤング率を向上させたコーゼライト質焼結体が提案されている（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 130520 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

LSI 等の半導体の製造工程においては、急速に進む回路の微細化により、その線幅はサブミクロンオーダーのレベルまで高精密化しており、コーゼライト質焼結体からなる半導体製造装置用部材には、さらなる精度の向上が求められている。また、半導体製造装置の大型化に対応可能な優れた機械的強度が求められている。さらに、大型化による処理速度の低下は抑えたいことから、半導体製造装置用部材を構成する材料には、軽量化が図れるように比重が小さいことが求められている。

【0007】

本発明は、上記課題を解決すべく案出されたものであり、熱膨張係数が小さく、かつ比剛性（＝ヤング率／比重）および機械的強度の高いコーゼライト質焼結体およびこのコーゼライト質焼結体からなる半導体製造装置用部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のコーゼライト質焼結体は、主結晶相がコーゼライトであり、副結晶相として、アルミナ、ムライトおよびサフィリンを含み、粒界に Ca を含む非晶質相が存在してなり、前記主結晶相の結晶相比率が 95 質量%以上 97.5 質量%以下であり、前記副結晶相の結晶相比率が 2.5 質量%以上 5 質量%以下であり、全量中に対する Ca の含有量が CaO 換算で 0.4 質量%以上 0.6 質量%以下であり、さらにジルコニアを含み、全量中に対するジルコニアの含有量が 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下であることを特徴

10

20

30

40

50

とする。

【0009】

また、本発明の半導体製造装置用部材は、上記構成の本発明のコージェライト質焼結体からなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明のコージェライト質焼結体によれば、熱膨張係数が小さく、かつ比剛性（＝ヤング率／比重）および機械的強度の高いコージェライト質焼結体とすることができる。また、前述した優れた特性を有していることにより、半導体製造装置用部材に好適に用いることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本実施形態のコージェライト質焼結体は、コージェライト、すなわち一般式  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  で表される複合酸化物を主結晶相とし、副結晶相として、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、ムライト（ $Al_6Si_2O_{13}$ ）およびサフィリン（ $(Mg_4Al_4)(Al_4Si_2)O_{20}$ ）を含むものである。なお、上述した一般式で示す定比組成のものに限定されるものではなく、多少ずれている（不定比）ものであってもよい。また、粒界には、Caを含む非晶質相が存在する。そして、本実施形態のコージェライト質焼結体は、CuのK線を用いたX線回折装置により  $2\theta = 8 \sim 100^\circ$  の範囲のX線解析測定を行ない、リートベルト解析プログラム R I E T A N を用いて解析して求めた結晶相比率が、主結晶相が95質量%以上97.5質量%以下であり、副結晶相が2.5質量%以上5質量%以下である。また、Caの含有量は、コージェライト質焼結体全成分を100質量%（以下全量と記載する）に対するCaO換算での含有量が0.4質量%以上0.6質量%以下である。

20

【0012】

これにより、本実施形態のコージェライト質焼結体は、熱膨張係数が小さく、かつ比剛性（＝ヤング率／比重）および機械的強度の高いものとなる。具体的には、熱膨張係数が絶対値で  $0.1 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$  以下であり、比剛性が  $56.0 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  以上であり、4点曲げ強度が  $240 \text{ MPa}$  以上である。また、熱伝導率は、 $4.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上である。

30

【0013】

ここで、熱膨張係数を小さくすることができるのは、負の熱膨張係数を有する主結晶相であるコージェライト（約  $-0.19 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ）と、正の熱膨張係数を有する副結晶相であるアルミナ（約  $5.2 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ）、ムライト（約  $5.0 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ）およびサフィリン（約  $6.0 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ）とが、上述した結晶相比率の範囲内であることによって、熱膨張係数の正負が相殺されるからである。そのため、主結晶相の結晶相比率が95質量%未満では、熱膨張係数がプラス側に大きくなり、97.5質量%を超えると、熱膨張係数がマイナス側に大きくなる。

【0014】

また、比剛性および機械的強度を高めることができるのは、上述した主結晶相および副結晶相の構成に加えて、粒界にCaを含む非晶質相が存在し、全量中に対するCaの含有量がCaO換算で0.4質量%以上0.6質量%以下であることによる。

40

【0015】

Caの含有量がCaO換算で0.4質量%よりも少ない場合には、コージェライト質焼結体の緻密化が不十分となりやすく、ヤング率が低くなる。また、0.6質量%よりも多い場合には、粒界にCa化合物、例えばアノサイトが多量に生成しやすく、ヤング率が低くなるとともに、比重と熱膨張係数が大きくなる。

【0016】

これに対し、全量中に対するCaの含有量がCaO換算で0.4質量%以上0.6質量%以下であれば、主結晶相であるコージェライト結晶の粒成長を促進して焼結性を向上さ

50

せつつ、上述した結晶相比率の副結晶相の存在によってコーゼライト結晶が大きくなりすぎるのを抑制することで、比剛性および機械的強度を高めることができる。また、Caは特許文献1で使用されている希土類元素(RE)と比較して原子量が小さく、比重の低いものであるため比剛性を高める一因ともなるものである。

【0017】

なお、全量中に対するCaO換算での含有量については、蛍光X線分析装置、ICP(Inductively Coupled Plasma)発光分光分析装置または波長分散型X線マイクロアナライザ(EPM A)によりCaの含有量を求め、この含有量をCaOに換算することで求めることができる。

【0018】

また、熱膨張係数については、JIS R 3251 1995に準拠したレーザー干渉法、比重については、アルキメデス法、室温でのヤング率については、JIS R 1602 - 1995に準拠した超音波パルス法にて測定すればよい。また、4点曲げ強度については、JIS R 1601 - 2008に準拠して測定すればよい。また、熱伝導率については、レーザーフラッシュ法により測定すればよい。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)で粒界を観察することによりCaの存在を確認することができる。

【0019】

また、副結晶相の結晶相比率における占有率が、アルミナが35%以上45%以下であり、ムライトが25%以上35%以下であり、サフィリンが25%以上40%以下であることが好ましい。理由は明らかではないが、この範囲を満足することにより、熱膨張係数がさらに小さく、かつ比剛性および機械的強度をさらに高めることができる。具体的には、熱膨張係数の絶対値が0.03 ppm/以下であり、比剛性が57.0 GPa・cm<sup>3</sup>/g以上であり、4点曲げ強度が250 MPa以上である。

【0020】

さらに、本実施形態のコーゼライト質焼結体において、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)を含み、全量中に対するジルコニアの含有量が3.0質量%以下であることが好ましい。これにより、さらに機械的強度を高めることができる。また、ジルコニアは、約9.2 ppm/と正の熱膨張係数を有するものであることから、熱膨張係数の調整剤とすることも可能である。さらに、ジルコニアを含むときには、熱膨張係数が小さく、比剛性が高く、さらに機械的強度を向上させつつ、酸やアルカリ等の薬品に対する耐薬品性を高めることができる。

【0021】

なお、全量中に対するZrO<sub>2</sub>換算での含有量については、蛍光X線分析装置、ICP発光分光分析装置または波長分散型X線マイクロアナライザによりZrの含有量を求め、この含有量をZrO<sub>2</sub>に換算することで求めることができる。

【0022】

また、本実施形態のコーゼライト質焼結体において、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等の遷移金属元素を含んでいるときには、視認性や防汚性に優れた色調とすることができる。さらに、視認性や防汚性を備えつつ、露光精度に影響を及ぼす光の散乱を抑えるには、コーゼライト質焼結体の色調が、CIE 1976 L\*a\*b\*色空間における明度指数L\*が70以上82以下であり、クロマティックネス指数a\*、b\*がそれぞれ-5以上1以下であり、0以上2以下であることが好ましい。

【0023】

なお、このCIE 1976 L\*a\*b\*色空間における明度指数L\*、クロマティックネス指数a\*、b\*は、分光測色計による360~740 nmの波長範囲における測定である。

【0024】

そして、上述したような色調のコーゼライト質焼結体とするには、例えば、MnおよびCrを着色剤として用い、全量中に対するMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>換算での含有量が0.3質量%以上0.7質量%以下であれば、上述した色調のコーゼライト質焼結体を得ることが

10

20

30

40

50

できる。

【0025】

また、本実施形態のコーゼライト質焼結体において、結晶相として $MnCr_2O_4$ を含んでいるときには、色むらを少なくすることができる。この理由については明らかではないが、色むらが少ないことにより、光の散乱はより安定したものとなることから、露光精度を高めることができる。

【0026】

そして、本実施形態のコーゼライト質焼結体は、熱膨張係数が小さく、かつ比剛性(=ヤング率/比重)および機械的強度が高いので、半導体製造装置用部材に好適に用いることができる。具体的には、露光装置のステージに用いた場合、露光処理時の熱による寸法変化が小さく形状安定性に優れ、軽量化によって高速移動ができるとともに制振性に優れていることから、処理速度および露光精度の向上を図ることができる。また、優れた機械的強度によって高い信頼性も有するステージとすることができる。

10

【0027】

また、本実施形態のコーゼライト質焼結体は、副結晶相比率の占有率が、アルミナが35%以上45%以下であり、ムライトが25%以上35%以下であり、サフィリンが25%以上40%以下であることにより、熱膨張係数の絶対値が $0.03\text{ ppm/}$ 以下、比剛性が $57.0\text{ GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、4点曲げ強度が $250\text{ MPa}$ 以上とさらに優れた特性を有するものであることから、さらに処理速度および露光精度の向上を図ることができ、さらに機械的強度の信頼性の高いものとなるため、半導体製造装置用部材へのさらに高い要求にも応えることができる。

20

【0028】

次に、本実施形態のコーゼライト質焼結体の製造方法について説明する。まず、予め炭酸マグネシウム粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化珪素粉末を所定割合となるように調合した混合粉末を仮焼して粉碎した合成コーゼライト粉末と、酸化アルミニウム粉末と、炭酸カルシウム粉末とを用いて、所定の割合で秤量して1次原料とする。そして、この1次原料を湿式混合した後、所定量のバインダを加えたスラリーを得る。

【0029】

そして、噴霧造粒法(スプレードライ法)にてスラリーを噴霧させて造粒して、得られた造粒体を用いて静水圧プレス成形(ラバープレス)法や粉末プレス成形法にて成形し、必要に応じて切削加工を施した後、これを焼成炉にて大気雰囲気中 $1400$ を超えて $1450$ 以下の最高温度で焼成することにより本実施形態のコーゼライト質焼結体を得ることができる。

30

【0030】

なお、焼成温度が $1400$ を超えることとしたのは、コーゼライト質焼結体中に副結晶相であるムライトおよびサフィリンを生じさせるためである。また、1次原料にアルミナ粉末を添加していることにより、副結晶相として、アルミナ、ムライトおよびサフィリンを含むことができる。

【0031】

また、機械的強度を向上させつつ、耐薬品性を向上させたり、熱膨張係数を調整したりするには、全量中に対するジルコニアの含有量が3.0質量%以下となるように、酸化ジルコニウム粉末を1次原料に加えればよい。

40

【0032】

また、着色されたコーゼライト質セラミックスを得るには、原料粉末として、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等を含む粉末を1次原料に加えればよい。また、コーゼライト質焼結体に、結晶相として $MnCr_2O_4$ を含ませるには、1次原料に $MnCr_2O_4$ 粉末を添加すればよい。

【0033】

また、熱膨張係数の絶対値が $0.03\text{ ppm/}$ 以下であり、比剛性が $57.0\text{ GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であり、4点曲げ強度が $250\text{ MPa}$ 以上のコーゼライト質焼結体と

50

するには、具体的には、合成コーゼライト粉末を95質量%以上、酸化アルミニウム粉末を3質量%以上、全量中に対するCaO換算での含有量が0.4質量%以上0.6質量%以下となる炭酸カルシウム粉末により、1次原料を構成し、上述した製造方法によれ作製すればよい。

#### 【0034】

また、焼成後に100~200MPaの圧力を加えながら1000~1350 で熱間等方加圧プレスすることにより、より緻密化させたコーゼライト質焼結体を得ることができる。

#### 【実施例1】

#### 【0035】

平均粒径が3 $\mu$ mの合成コーゼライト粉末と、平均粒径が1 $\mu$ mの酸化アルミニウム粉末と、炭酸カルシウム粉末と、遷移金属元素を含む粉末を準備して、コーゼライト質焼結体組成を表1に示す割合で秤量した、なお、炭酸カルシウム粉末については、CaO換算で表1に示す割合となるように、また、遷移金属元素を含む粉末については、表1に示す遷移金属元素の酸化物換算で表1に示す割合となるように秤量した。そして、純水を加えてボールミルで24時間混合した後、バインダを加えたスラリーとし、噴霧造粒法にてスラリーを噴霧させて造粒体を得た。

#### 【0036】

そして、金型内に得られた造粒体を入れて1t/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成形し、大気雰囲気中において1410 で焼成し、続いて150MPaの圧力を加えながら1300 で熱間等方加圧プレスすることにより、試料No.1~14のコーゼライト質焼結体を得た。

#### 【0037】

そして、得られた焼結体から試験片を作製し、熱膨張係数については、JIS R 3251 1995に準拠したレーザー干渉法、比重については、アルキメデス法、室温でのヤング率については、JIS R 1602 - 1995に準拠した超音波パルス法にて測定した。また、4点曲げ強度については、JIS R 1601 - 2008に準拠して測定した。また、熱伝導率については、レーザーフラッシュ法により求めた。

#### 【0038】

また、コーゼライト、アルミナ、ムライト、サフィリンの結晶相比率は、CuのK線を用いたX線回折装置により $2\theta = 8 \sim 100^\circ$ の範囲のX線回折測定を行ない、リートベルト解析プログラムRIETANを用いて解析して求めた。結晶相比率、熱膨張係数、比重、ヤング率、比剛性、4点曲げ強度、熱伝導率の結果を表2に示す。

#### 【0039】

また、波長分散型X線マイクロアナライザ(EPM A)によりコーゼライト質焼結体中のCa量を求め、CaOに換算して表1に記載の添加量通りの含有量であることを確認した。また、Mn、Cr、Feについても同様にEPM Aによりコーゼライト質焼結体中のMn、Cr、Fe量を求め、試料No.1~6, 10~14については、MnおよびCrの存在領域が重なっていることが確認されたことから、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が存在しているものとみなし、得られたCr量を用いてMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に換算した。また、試料No.7~9については、Mn量をMnO<sub>2</sub>、Cr量をCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe量をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算し、表1に記載の遷移金属粉末元素の添加量通りの含有量であることを確認した。さらに、各試料について、透過型電子顕微鏡(TEM)で粒界を観察したところ、試料No.12以外には粒界にCaが存在していることが確認できた。

#### 【0040】

また、各試料の色調および色むらについて、目視による結果を表3に示した。なお、目視による色むらに関しては、試料との距離50cmにおいて、全く色調の濃淡が見られないものを「優」とし、若干の色調の濃淡がみられたものを「良」とした。さらに、各試料について、分光測色計を用いて波長範囲360~740nmで測定し、結果を表3に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

| 試料<br>No. | 原料                   |                       |                          |                                  |         |
|-----------|----------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------------|---------|
|           | コージェライト<br>粉末<br>質量% | 酸化アルミニウム<br>粉末<br>質量% | 炭酸カルシウム<br>粉末<br>質量%(※1) | 遷移金属元素<br>を含む粉末                  |         |
|           |                      |                       |                          | 種類                               | 質量%(※2) |
| 1         | 95.4                 | 3.6                   | 0.4                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.6     |
| 2         | 95.6                 | 3.4                   | 0.4                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.6     |
| 3         | 95.8                 | 3.0                   | 0.5                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.7     |
| 4         | 95.6                 | 3.7                   | 0.5                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.2     |
| 5         | 95.6                 | 3.6                   | 0.5                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.3     |
| 6         | 93.0                 | 3.5                   | 0.5                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3.0     |
| 7         | 94.0                 | 5.0                   | 0.6                      | MnO <sub>2</sub>                 | 0.4     |
| 8         | 98.5                 | 0.5                   | 0.6                      | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.4     |
| 9         | 99.0                 | 0.2                   | 0.6                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.2     |
| 10        | 96.0                 | 0.0                   | 0.5                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3.5     |
| 11        | 99.0                 | 0.0                   | 0.5                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.5     |
| 12        | 95.0                 | 4.5                   | 0.2                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.4     |
| 13        | 95.0                 | 3.6                   | 0.9                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.5     |
| 14        | 90.0                 | 9.0                   | 0.4                      | MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.6     |

(※1)は、CaO換算での質量%

(※2)は、種類欄に記載の酸化物換算での質量%

【 0 0 4 2 】

10

20

【表 2】

| 試料<br>No. | 結晶相比率          |               |               |               | 特性              |                         |             |             |               |               |
|-----------|----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-------------------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
|           | コージェライト<br>質量% | アルミナ<br>質量%   | ムライト<br>質量%   | サフィリン<br>質量%  | 熱膨張係数<br>ppm/°C | 比重<br>g/cm <sup>3</sup> | ヤング率<br>GPa | 比剛性<br>(※3) | 4点曲げ強度<br>MPa | 熱伝導率<br>W/m·K |
| 1         | 97.0           | 1.1<br>(36.7) | 0.8<br>(26.6) | 1.1<br>(36.7) | 0.02            | 2.56                    | 146         | 57.0        | 256           | 4.4           |
| 2         | 97.2           | 1.0<br>(35.7) | 0.8<br>(28.6) | 1.0<br>(35.7) | 0.005           | 2.55                    | 146         | 57.3        | 254           | 4.3           |
| 3         | 97.4           | 1.0<br>(38.5) | 0.7<br>(26.9) | 0.9<br>(34.6) | -0.03           | 2.53                    | 145         | 57.3        | 250           | 4.3           |
| 4         | 97.2           | 1.2<br>(42.8) | 0.8<br>(28.6) | 0.8<br>(28.6) | 0.01            | 2.55                    | 146         | 57.3        | 257           | 4.4           |
| 5         | 97.2           | 1.1<br>(39.3) | 0.8<br>(28.6) | 0.9<br>(32.1) | 0.02            | 2.56                    | 146         | 57.0        | 254           | 4.4           |
| 6         | 95.0           | 2.8<br>(56.0) | 1.2<br>(24.0) | 1.0<br>(20.0) | 0.09            | 2.57                    | 147         | 57.2        | 260           | 4.4           |
| 7         | 95.0           | 4.5<br>(90.0) | 0.3<br>(6.0)  | 0.2<br>(4.0)  | 0.09            | 2.55                    | 145         | 56.9        | 243           | 4.5           |
| 8         | 95.5           | 0.4<br>(8.9)  | 3.0<br>(66.6) | 1.1<br>(24.4) | 0.09            | 2.55                    | 145         | 56.9        | 242           | 4.0           |
| 9         | 96.0           | 0.1<br>(2.5)  | 2.2<br>(55.0) | 1.7<br>(42.5) | 0.08            | 2.56                    | 146         | 57.0        | 255           | 3.9           |
| 10        | 96.0           | 0.0<br>(0.0)  | 2.8<br>(70.0) | 1.2<br>(30.0) | 0.12            | 2.55                    | 138         | 54.1        | 248           | 3.9           |
| 11        | 98.0           | 0.0<br>(0.0)  | 1.5<br>(75.0) | 0.5<br>(25.0) | -0.11           | 2.52                    | 139         | 55.2        | 190           | 3.8           |
| 12        | 96.0           | 2.5<br>(62.5) | 0.8<br>(20.0) | 0.7<br>(17.5) | -0.01           | 2.50                    | 125         | 50.0        | 170           | 4.5           |
| 13        | 94.0           | 2.0<br>(23.3) | 2.5<br>(41.7) | 1.5<br>(25.0) | 0.19            | 2.56                    | 141         | 55.1        | 249           | 4.4           |
| 14        | 90.0           | 7.5<br>(75.0) | 1.5<br>(15.0) | 1.0<br>(10.0) | 0.20            | 2.60                    | 154         | 59.2        | 248           | 4.6           |

(※3)の単位は、GPa・cm<sup>3</sup>/g)

カッコ内の数値は、アルミナ、ムライト、サフィリンの結晶相比率における占有率

【 0 0 4 3 】

10

20

30

【表 3】

| 試料No. | 目視による色調 | 色むら | L*   | a*    | b*  |
|-------|---------|-----|------|-------|-----|
| 1     | 灰色      | 優   | 72.5 | - 4.0 | 1.7 |
| 2     | 灰色      | 優   | 72.5 | - 4.0 | 1.7 |
| 3     | 灰色      | 優   | 70.6 | - 4.9 | 1.6 |
| 4     | 灰白色     | 優   | 84.3 | 0.6   | 0.4 |
| 5     | 灰色      | 優   | 81.7 | - 0.6 | 0.5 |
| 6     | 暗灰色     | 優   | 19.5 | -24.7 | 2.0 |
| 7     | 灰色      | 良   | 72.5 | 0.6   | 0.5 |
| 8     | 灰緑色     | 良   | 67.5 | - 6.5 | 1.9 |
| 9     | 灰色      | 良   | 74.0 | - 0.6 | 0.1 |
| 10    | 暗緑色     | 優   | 12.1 | -29.3 | 2.1 |
| 11    | 灰色      | 優   | 74.6 | - 3.1 | 1.4 |
| 12    | 灰色      | 優   | 76.3 | - 2.2 | 1.2 |
| 13    | 灰色      | 優   | 74.6 | - 3.1 | 1.4 |
| 14    | 灰色      | 優   | 72.4 | - 4.0 | 1.7 |

## 【 0 0 4 4 】

表 1 ~ 表 3 から、酸化アルミニウム粉末を添加しなかった試料 No. 10, 11 は、比重は低いものの、ヤング率が 139 GPa 以下であることから、比剛性が  $56.0 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$  未満であった。また、試料 No. 12 は、Ca の添加量が少なく、粒界に Ca が存在していないことから、比剛性、4 点曲げ強度ともに低かった。また、試料 No. 13, 14 は、主結晶相であるコーゼライトの結晶相比率が 95 質量% 未満であることから、熱膨張係数がそれぞれ  $0.19 \text{ ppm} /$ 、 $0.2 \text{ ppm} /$  と大きくなった。

## 【 0 0 4 5 】

これに対し、主結晶相であるコーゼライト ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) の結晶相比率が 95 質量% 以上 97.5 質量% 以下であり、副結晶相であるアルミナ、ムライト、サフィリンの結晶相比率の合計が 2.5 質量% 以上 5 質量% 以下であり、全量中に対する Ca の含有量が CaO 換算で 0.4 質量% 以上 0.6 質量% 以下である試料 No. 1 ~ 9 は、熱膨張係数の絶対値が  $0.1 \text{ ppm} /$  以下、比剛性が  $56.0 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$  以上、4 点曲げ強度が 240 MPa 以上の結果が得られており、熱膨張係数が小さく、かつ比剛性および機械的強度の高いコーゼライト質焼結体であることがわかった。また、熱伝導率が  $4.0 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$  以上であり、露光処理時等に受けた熱の放熱特性にも優れたものであることがわかった。

## 【 0 0 4 6 】

また、副結晶相の結晶相比率における占有率が、アルミナが 35% 以上 45% 以下であり、ムライトが 25% 以上 35% 以下であり、サフィリンが 25% 以上 40% 以下である試料 No. 1 ~ 5 は、熱膨張係数の絶対値が  $0.03 \text{ ppm} /$  以下であり、比剛性が  $57 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$  以上であり、4 点曲げ強度が 250 MPa 以上であり、さらに優れたコーゼライト質焼結体であることがわかった。

## 【 0 0 4 7 】

さらに、試料 No. 1 ~ 9 において、結晶相として  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を含む試料 No. 1

10

20

30

40

50

～ 6 は、目視による確認において色むらの少ないものであった。また、明度指数  $L^*$  が 70 以上 82 以下であり、クロマティックネス指数  $a^*$ 、 $b^*$  がそれぞれ -5 以上 1 以下であり、0 以上 2 以下である試料 No. 1～3, 5 は、上述した優れた特性を有しているとともに、灰色の色調を有し、色むらが少なく、視認性や防汚性を備えつつ、露光精度に影響を及ぼす光の散乱を抑えるには、コーゼライト質焼結体であることがわかった。

【実施例 2】

【0048】

実施例 1 における試料 No. 3 を基準とし、酸化ジルコニウム粉末を添加した分、合成コーゼライト粉末の添加量を減らして、コーゼライト質焼結体を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および炭酸カルシウムの添加量、また作製方法については、実施例 1 と同様とし、試料 No. 15～22 を得た。

【0049】

そして、波長分散型 X 線マイクロアナライザ (EPMA) によりコーゼライト質焼結体中の Zr 量を求め、 $ZrO_2$  に換算での含有量を表 4 に示した。また、得られた焼結体から試験片を作製し、実施例 1 と同様の測定方法によって得られた熱膨張係数および 4 点曲げ強度を表 4 に示した。なお、基準とした試料 No. 3 の特性値についても表 4 に示す。

【0050】

【表 4】

| 試料 No. | 全量中に対する $ZrO_2$ の含有量<br>質量% | 熱膨張係数<br>ppm/°C | 4 点曲げ強度<br>MPa |
|--------|-----------------------------|-----------------|----------------|
| 3      | 0.00                        | -0.030          | 250            |
| 15     | 0.01                        | -0.029          | 253            |
| 16     | 0.10                        | -0.026          | 255            |
| 17     | 0.30                        | -0.017          | 260            |
| 18     | 0.60                        | -0.003          | 270            |
| 19     | 1.00                        | 0.015           | 265            |
| 20     | 2.00                        | 0.060           | 260            |
| 21     | 3.00                        | 0.100           | 253            |
| 22     | 3.10                        | 0.110           | 250            |

【0051】

表 4 から、全量中に対するジルコニアの含有量が 3.0 質量% 以下であれば、機械的強度を向上できることがわかった。また、熱膨張係数の結果から明らかなように、ジルコニアによって熱膨張係数の調整が行なえることがわかった。さらに、これらの試料を用いて、酸およびアルカリの薬品に浸漬させ、浸漬前後の質量変化を確認したところ、ジルコニアの含有量の多い方が、質量変化が小さく、耐薬品性が高いことがわかった。これらの結

果から、全量中に対するジルコニアの含有量が3.0質量%以下であることにより、機械的強度を向上させることができるとともに、ジルコニアは、熱膨張係数の調整剤ともなり、耐薬品性を高められるものであることがわかった。

【0052】

このように、本実施形態のコーゼライト質焼結体は、前述した優れた特性を有していることから、半導体製造装置用部材に好適であることがわかった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 重岡 俊昭

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平02-208253(JP,A)

特開2010-173878(JP,A)

特開2005-314215(JP,A)

特開2002-167268(JP,A)

特開2002-167267(JP,A)

中原理栄ら, コーディエライトセラミックスの焼結挙動に及ぼすカオリン原料中の不純物の影響  
 , 日本セラミックス協会学術論文誌, 2000年 1月 1日, VOL.108 NO.1, P.94-98

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/195