

極低膨張透明ガラスセラミックス

㈱オハラ 商品開発部

後 藤 直 雪

Ultra-Low Expansion Transparent Glass-Ceramics

Naoyuki Goto

OHARA inc Product Development Dept.

1. 極低膨張透明ガラスセラミックス

ガラスセラミックスは、特殊な組成ガラスを溶解し、その後再熱処理（結晶化）することでガラス中に微細な結晶を多数析出させ得られる緻密な微細結晶粒子の集合体である。このような微細結晶から構成されたガラスセラミックスは、析出結晶の種類・粒子径・析出量を制御することで、通常のガラス（非晶質）に比べ、機械的・熱的・化学的・電気的性質を著しく向上させることが可能となる。極低膨張透明ガラスセラミックスは、このようなガラス変性技術の応用から生まれた特殊ガラスである。ここでは、この極低膨張透明ガラスセラミックス“クリアセラム”^{1)~3)}に関して紹介する。

a. 極低膨張特性：室温近傍における熱膨張は $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下と極低膨張性を有している。表 1. 各主材料の平均熱膨張係数と 0°C ~ 50°C の温度範囲における、 $\Delta L/L$ 値の最大値と最小値の差を示す。図 1. 熱膨張曲線 ($\Delta L/L$) を示す。ここで、($\Delta L/L$) とは 0°C の時の

材料の長さ L に対して、各種材料の 0°C ~ 50°C における任意の温度における長さの変化量を ΔL とし表したものである。究極の低膨張性を議論する場合、単純に限定された温度範囲での平均熱膨張係数を議論するのではなく、限定された温度範囲での $\Delta L/L$ は非常に重要である。

b. 優れた化学的耐久性：ガラス構成成分中に Na, K, B, F, Pb, 成分を含有させていないため化学的に安定である。特に成膜を施す用途ではイオン溶出等の影響が低減できる。

c. 優れた脱ガス特性：高温までの熱処理を施してもガラスから放出されるガス成分、脱ガス量は、石英ガラスと同等であり、金属成分ガスの放出がありません。高真空の装置における汚染ありません。したがって半導体製造装置におけるコンタミ問題などなく使用することが可能である。

d. 優れた機械的性質：ガラス中に約 70 nm の結晶粒子を約 70% 析出させており、かつ極低膨張特性を兼ね備えているために、ガラス特有のマイクロクラックや、熱的な破損もなく微細加工（軽量化くり貫き加工、ウォータジェット加工等の微細加工）を容易に実施できる。また、ヤング率・硬度等も通常のガラスに比較し高く、基板の変形を最小限に抑え微細なダイシング工程でのマイクロチップングも最小限に抑

〒229-1186 神奈川県相模原市小山 1-15-30

㈱オハラ 商品開発部

TEL 042-772-2875

FAX 042-773-7058

E-mail: goto@ohara-inc.co.jp

URL: <http://www.ohara-inc.co.jp/>

表1 各種材料の平均熱膨張係数と $\Delta L/L$ 値

Glass Type			CTE($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		$\Delta L/L$ (10^{-7})
			0~50	-15~60	Max-Min -15~60
○	CCZ-HS	オハラ	0.04	0.07	21.0
●	CCZ-SP	オハラ	-0.02	-0.07	7.0
▲	Z-GC	他	-0.19	-0.28	21.2
×	SiO_2 系	他	0.30	0.17	22.1

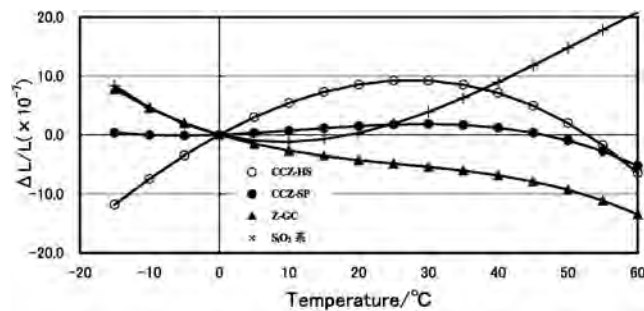
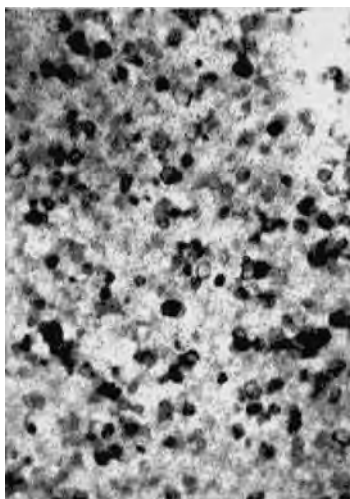
図1 熱膨張曲線 ($\Delta L/L$)

図2 微細構造 (TEM)

えます。図2にTEMによる微細構造を示す。図3に微細加工の一例(軽量化加工)を示す。

e. 高透過性(長波長領域): 結晶が約70 nmと微細なため材料は透明性を持ち、特に長波長領域での光線透過性が優れています。

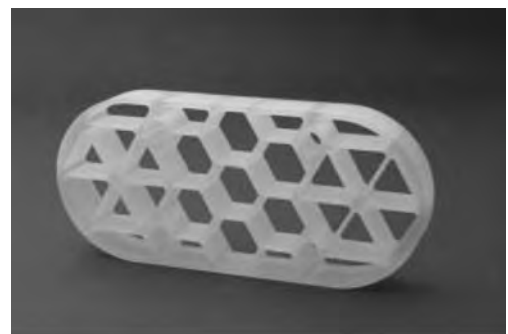


図3 クリアセラム軽量化加工(WJ)

f. 優れた超平滑性研磨: 結晶が約70 nmと微細であるのと同時に、極低膨張特性、高ヤング率であるために、原子レベルの平滑研磨を施しても、加工で生じる熱的変面変化、変形、スクラッチなどの問題を最小限に抑えられ近年の超精密研磨に充分対応できるものである。

2. OHARA “クリアセラム”

極低膨張透明ガラスセラミックス“クリアセラム”は、1990 年より市場投入を開始しているが、近年の半導体製造技術（EUV），超精密技術分野における極低膨張特性への要求が高まっている。弊社では次世代技術に向け、さらなる極低膨張特性を実現させるために、従来のクリアセラムに対して主結晶相である β -石英固溶体の固溶組成成分比の改良，熱処理結晶化条件の改良を実施し，特に半導体製造装置分野の要求に充分対応が可能であるクリアセラム-Z（HS）と（SP 開発中）を市場へ提案している。表 2 次世代半導体技術 EUV に要求され

る熱膨張係数。図 4 EUV マスク用クリアセラムサブストレート。表 3 クリアセラム諸物性。図 5 クリアセラム研磨表面 AFM⁴⁾。

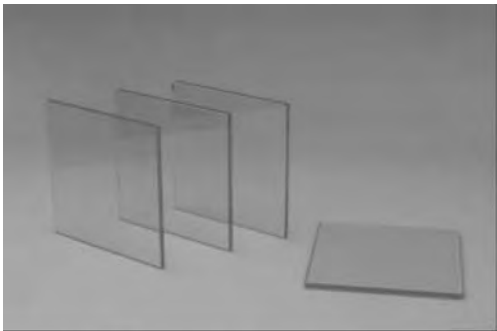


図 4 EUV マスク用クリアセラムサブストレート

表 2 EUV マスク基板に要求される熱膨張係数

Temperature range for CTE requirement	19 to 25℃	
Coefficient of Thermal Expansion α	A class 0±5ppb/℃	0±0.05 × 10 ⁻⁷ /℃
	B class 0±10ppb/℃	0±0.10 × 10 ⁻⁷ /℃
	C class 0±20ppb/℃	0±0.20 × 10 ⁻⁷ /℃
	D class 0±30ppb/℃	0±0.30 × 10 ⁻⁷ /℃

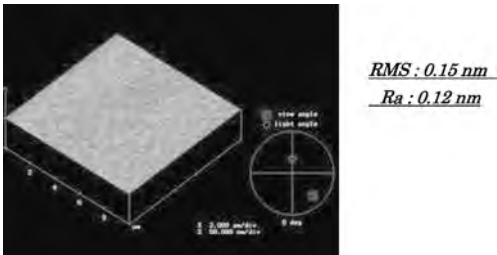


図 5 クリアセラム研磨表面 AFM

表 3 クリアセラム諸物性

Property		Unit	CLEARCERAM-Z	
			HS	SP
Thermal Property	CTE 0~50	× 10 ⁻⁷	0.04	-0.02
	CTE19~25	× 10 ⁻⁷	0.14	0.06
	Δ L/L 0~50	× 10 ⁻⁷	21.0	7.0
	Thermal Conductivity	W/(m*degreeC)	1.51	
	Specific Heat	kJ/(kg*degreeC)	0.78	
Mechanical Property	Specific Gravity (P)	-	2.55	2.54
	Young's Modulus (E)	Gpa	90	
	Specific Stiffness (E/p)	Gpa	35.3	
	Poisson Ratio	-	0.25	
	Knoop Hardness (Hk)	-	600	
Optical Property	Refractive Index (nd)	-	1.53	1.55
	Abbe Number (vd)	-	56	56
	Transmission	%	600nm	>88
			1,000nm	>90
			1,500nm	>90

3. クリアセラムの用途

極低膨張透明ガラスセラミックス“クリアセラム”の用途は次の通りである。

半導体製造装置用部材

- ・マスク・ミラー・ステージ

精密光学部材

- ・ミラー・オプティカルフラット
- ・プリズム

光学機器

- ・干渉計用部品・レーザー反射鏡

大型ミラー

- ・軽量化ミラー・大型ミラーブランクス

航行用装置

- ・リングレーザージャイロ用

精密機械部品

- ・原器・標準尺

4. ま と め

極低膨張ガラスセラミックス“クリアセラ

ム”について紹介した。低膨張素材には幾つかの材料が知られているが、その代表的なものとして SiO_2 (石英ガラス), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (合成石英系), $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ガラスセラミックス) などがすでに存在しているが、これらの材料はそれぞれ、低熱膨張性が不十分であったり、製造方法の影響による内部均質性が不十分であったり、ガラス中に Na_2O 等の成分が含有するなど、厳密な意味でそれぞれ一長一短がある。弊社のクリアセラムはこれらの問題を克服するために設計された素材であり、今後も各種用途において貢献して行きたい。

参 考 文 献

- 1) JP 特許第 2516537 号, 第 266805 号・・・後藤
- 2) USP5336643, USP5591682・・・Goto
- 3) EP0587979B1・・・Goto
- 4) Kousuke Nakajima, “Low-thermal expansion material for EUV applications”, *23rd Annual BACUS Symposium on Photomask Technology*, Proceeding is now printing.