

極低膨張ガラスセラミックス製品 “クリアセラム[®]-Z”シリーズ

株式会社オハラ 研究開発部 商品開発課

中島 耕介

Ultra low expansion glass-ceramics products “CLEARCERAM[®]-Z” series

Kousuke Nakajima

Product Development Section, R&D Department, OHARA Inc.

はじめに

近年の社会発展はさまざまな技術革新に支えられている。半導体やフラットパネルディスプレイ産業における微細化技術や、それを可能とする製造装置の高精度化はその1例である。それらの高精度化を確保するために、そこで使用する部品や部材にも高い精度が求められる。その際に注目される部材物性として熱膨張係数がある。部品の加工仕上がり精度が良くても、部材の熱膨張係数が大きければ使用環境の温度変化によって部品の精度は低下してしまうし、また、加工時に発生する熱による部材の熱膨張も仕上がり精度に影響する。この様な、部材の熱膨張による構成部品および装置性能の精度劣化を防ぐ手段として、熱膨張係数が極めて小さい（ゼロに近い）素材を部材として選定するというのが一般的に行われる。その様な用途に適した部材として、以下に“クリアセラム[®]-Z”シリーズを紹介する。

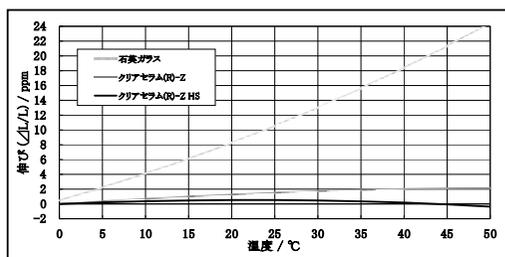


図1 クリアセラム[®]-Zシリーズの膨張曲線

表1 クリアセラム[®]-Zシリーズの主要物性

CLEARCREAM [®] -Z		Regular	HS
熱的特性 Thermal Properties	CTE (x10 ⁻⁷ /℃) 0~50℃	0.0±1.0	0.0±0.2
	熱伝導率 Thermal Conductivity (W/m·K)	1.51	1.52
機械的特性 Mechanical Properties	ヤング率 Younger's Modulus (Gpa)	90	90
	剛性率 Rigidity (Gpa)	36	36
	ポアソン比 Poisson's Ratio	0.25	0.25
	ヌーブ硬度 Knoop Hardness Hk*	600 (6)	640 (6)
	ピッカース硬度 Vickers Hardness Hv	680	700
	摩耗度 Abrasion Aa*	62	64
	曲げ強度 Bending Strength (Mpa)	116	111
	比重 Specific Gravity	2.55	2.55
光学的特性 Optical Properties	屈折率 Refractive Index Nd	1.546	1.547
	屈折率 Refractive Index (1550nm)	1.528	1.528
	アッペ数 Abbe Number v d	55.5	55.0
	内部透過率	500nm >85	>80
	Internal Transmittance (%)	980nm >98	>97
	(10mnt)	1550nm >98	>98
化学的特性 Chemical properties	耐水性 (粉末法) Water Resistance (Powder) RW*	2級	1級
	耐酸性 (粉末法) Acid Resistance (Powder) RA*	1級	1級
	耐アルカリ性 (粉末法) Alkali Resistance (Powder) Ralk*	Class1	Class 1
		0.25%	0.21%
電気的特性 Electrical Properties	体積抵抗率 Volume Resistivity (Ω/cm) 25℃	1.5×10 ¹²	6.4×10 ¹²

●物性値は技術開発にともない、変更されることがあります。 *JOGIS **OHARA

〒229-1186 神奈川県相模原市小山 1-15-30

TEL 042-772-5114

FAX 042-772-2280

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

“クリアセラム[®]-Z”シリーズ製品の概要

クリアセラム[®]-Zシリーズは、株式会社オハラ（以下、弊社）の極低膨張ガラスセラミックス製品群である。クリアセラム[®]-Zシリーズは、熱膨張係数により2つの製品グレード（クリアセラム[®]-Zおよびクリアセラム[®]-Z HS）に分類される。各製品の熱膨張係数仕様（0～50℃温度範囲）は、各々 $0.0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ （クリアセラム[®]-Z）および $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ （クリアセラム[®]-Z HS）である。図1にクリアセラム[®]-Zシリーズの膨張曲線（伸びの温度依存性曲線）を、表1に主要物性を示す。

クリアセラム[®]-Zシリーズの製造工程は、大きく溶解工程と結晶化工程に分けられる。溶解工程では、主成分である SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O および MgO , ZnO , CaO , BaO などの熔融助剤そして結晶析出助剤として P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 となる金属酸化物・塩の原料混合物を1,500～1,600℃で溶解し母ガラスを得る。その後、母ガラスのガラス転移点近傍に存在する結晶化温度領域まで再度加熱処理を行い、ガラス中にサブミクロンオーダーの微細な結晶を析出・成長させてガラスセラミックス化する。その際、母ガラスの準備段階で原料混合物は熔融し、上述の構成組成成分は均質に混ざり合うため、その後の結晶化工程で生じる結晶粒子は基本的にガラスマトリックス中に均質にそして等方的に析出する事になる。図2にクリアセラム[®]-Zシリーズ製品の微細構造を透過型電子顕微鏡写真として示すが、およそ100 nm以下の結晶粒子が析出している事が分かる。

上述した析出結晶は、 β -石英固溶体からなり、負の熱膨張係数（温度上昇と共に収縮する）を持つ。これに対し、ガラスマトリックスは正の熱膨張係数（温度上昇と共に膨張する）を持つ。これら二相の存在量を結晶化工程で適正比率に精密に制御する事で、バルク体としての熱膨張係数がほとんどゼロに近い極低膨張特性が得られる。X線回折による定量では、クリ

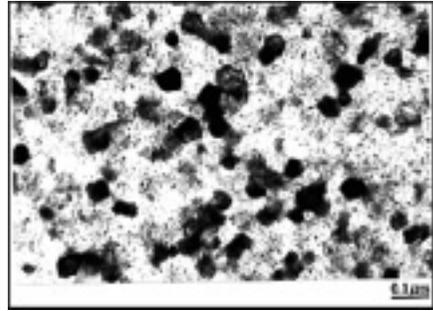


図2 “クリアセラム[®]-Z”の微細構造
（透過型電子顕微鏡写真）

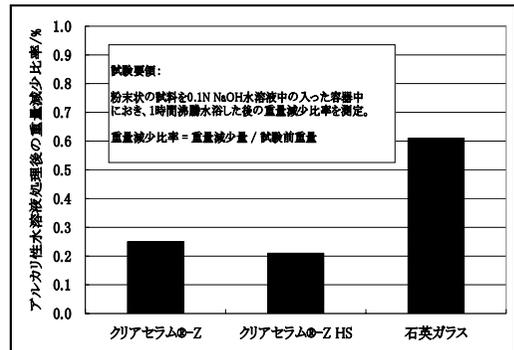


図3 クリアセラム[®]-Zシリーズおよび石英ガラスのアルカリ性水溶液の処理後の重量減少

アセラム[®]-Zシリーズの結晶相の重量比率は約70～90%程度である。

“クリアセラム[®]-Z”シリーズ製品の特徴

“クリアセラム[®]-Z”シリーズ製品の特徴は、①優れた化学的耐久性、②平滑な表面加工性、③精密な熱膨張係数保証、である。以下にそれらについて実例を元に説明する。

図3に、クリアセラム[®]-Zシリーズを一定のアルカリ性環境下においた場合の重量減少比率を石英ガラスの結果と合わせて示す。クリアセラム[®]-Zシリーズは、ガラスセラミックスとしての素材特性および Li_2O 以外のアルカリ金属酸化物を原料成分として含有しない事により、重量減少率が石英ガラスの1/3となっている。

図4は、クリアセラム[®]-Zの精密研磨表面の原子間力顕微鏡による表面プロファイルである。一部に、ガラスセラミックスはアモルファ

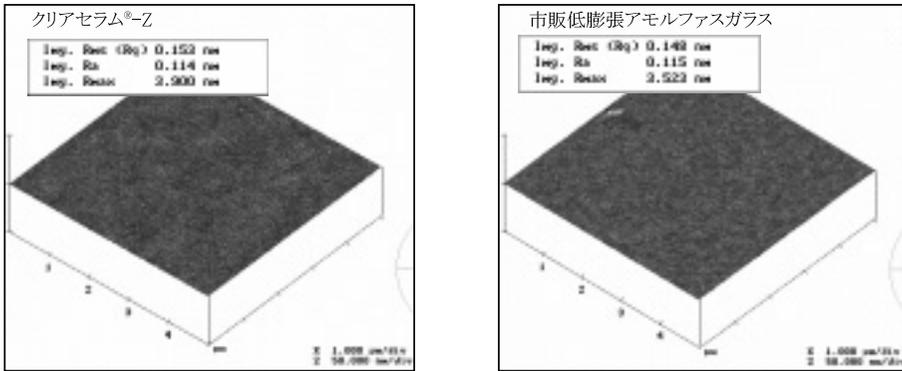


図4 クリアセラム®-Z及び市販石英ガラスの精密研磨表面の原子間力顕微鏡写真

スガラスよりも研磨表面の微細形状（表面粗さ）が大きく劣るといような固定概念があるが、クリアセラム®-Zシリーズは結晶化工程の精密制御により、研磨表面粗さ増大の原因となり得る析出結晶相を微細化・均質化しているため、適切な加工条件を選択する事でアモルファスガラスと同レベルの研磨表面粗さが得られる。実際に、図4で示すプロファイルも、比較対象の市販低膨張アモルファスガラスのものに対し遜色の無いものとなっている事が分かる。同時に、各プロファイル上に異方性形状が無い事から、素材が均質である事も分かる。

クリアセラム®-Z製品の熱膨張は1℃当りサブppmレベル(10⁻⁷/℃)であるが、その測定・保証に使用する測定装置としては現状市販品では精度的に不十分である。そのため現在弊社では、自社開発の測定装置を使用している。紙面の都合により、ここではその詳細説明は割愛す

るが、装置原理はHe-Ne安定化レーザーを光源とするフィゾー干渉方式であり、現状の最高精度は（開発器，再現性2σ）<2ppb/℃である。¹⁾

“クリアセラム®-Z”シリーズ製品の応用用途

上述の様に、弊社クリアセラム®-Z製品は、単にその原料組成・素材に起因する優位物性だけでなく、精密制御された製造工程で実現された微細・均質構造による精密加工性、そしてその物性を保証する精密測定・保証技術によって支えられている。

これにより、半導体産業を始めとした様々な用途での採用が広がっている。その1例として、次世代半導体露光技術と目される極端紫外露光（EUVL）用の光学素子基板としての使用例を示す。

図5はクリアセラム®-Z製素子基板の加工表

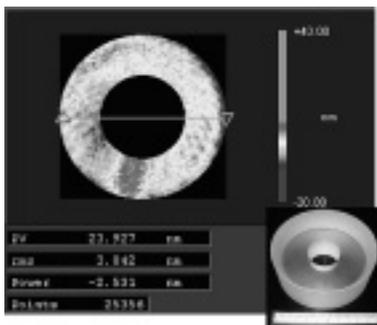


図5 クリアセラム®-Z製 EUVL 光学素子基盤の加工形状プロファイル

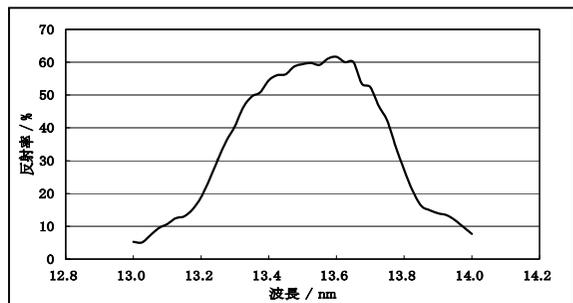


図6 クリアセラム®-Z製 EUVL 光学素子の EUV 光反射率（兵庫県立大学およびアバンセ様のご好意による）

面形状プロファイルであり、図6は同基板上に形成した反射膜の反射率データである。約13 nmと非常に短い光源波長を使用する EUVL においては、基板表面の加工仕上がりが全ての空間波長領域において超平滑でなければならないが、図5ではクリアセラム[®]-Z 仕上げ加工表面の形状精度 PV は 30 nm 以下、そして二乗平均粗さ Rms は 3 nm 程度を示しており、これにより図6で示す通り、EUV 光の反射が可能となっている。

まとめ

弊社の極低膨張ガラスセラミックス製品“クリアセラム[®]-Z”シリーズの紹介と、その周辺

技術について述べた。今後の技術の進歩に伴い、各種デバイスや機器について更なる微細化・精密化が要求されていくが、それと共にそれを支える基礎技術として、極低膨張材料の需要は伸張していくと思われる。弊社では、ユーザーサイドでの使い易さを常に念頭に置き、今後も製品の洗練を重ね、社会発展に寄与するべく日夜努力していく。

参考文献：

- 1) Kousuke Nakajima, Toshihide Nakajima, Nobuo Kawasaki, Yoshiyuki Owari, “Material and application study for Low Thermal Expansion Glass-ceramic CLEARCERAM[®]series”, Proceeding of SPIE, Vol 5868, 2005