



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월27일
 (11) 등록번호 10-1400598
 (24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 35/50 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
 H01L 21/3065 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7024757
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월18일
 심사청구일자 2012년09월21일
 (85) 번역문제출일자 2012년09월21일
 (65) 공개번호 10-2012-0134128
 (43) 공개일자 2012년12월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/056624
 (87) 국제공개번호 WO 2011/122377
 국제공개일자 2011년10월06일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-079251 2010년03월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP10045461 A
 JP10045467 A
 US06825144 B2

(73) 특허권자
엔지케이 인솔레이터 엘티디
 일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56
 (467-8530)
 (72) 발명자
와타나베 모리미치
 일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
 2-56 엔지케이 인솔레이터 엘티디 나이
가츠다 유지
 일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
 2-56 엔지케이 인솔레이터 엘티디 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
송승필, 김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 5 항

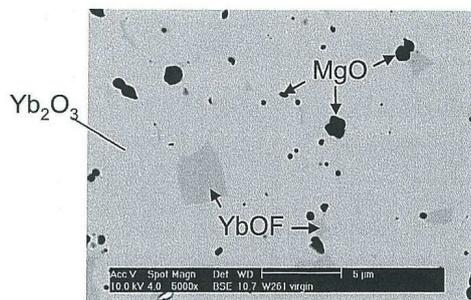
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **반도체 제조 장치용 내식성 부재 및 그 제법**

(57) 요약

우선, Yb₂O₃ 원료 분말을 200 kgf/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하여, φ35 mm, 두께 10 mm 정도의 원반형 성형체를 제작하여, 소성용 흑연 몰드에 수납했다. 이어서, 핫프레스법을 이용하여 정해진 소성 온도(1500℃)에서 소성을 행하여 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 얻었다. 소성시의 프레스 압력은 200 kgf/cm²로 하고, 소성 종료까지 Ar 분위기로 했다. 소성 온도(최고 온도)에서의 유지 시간은 4시간으로 했다. 이에 따라, 개기공률 0.2%의 Yb₂O₃ 소결체로 이루어진 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 얻었다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하야세 도루

일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이

진도 아스미

일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이

특허청구의 범위

청구항 1

개기공률이 0.3% 이하이고, 산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 소결체로 이루어지며,

상기 소결체에는, Mg, Ca 및 Sr을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종과 O 및 F 중 적어도 1종을 포함하는 입계상(粒界相)이 분산되어 있는 반도체 제조 장치용 내식성 부재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 부피 밀도가 8.8~9.2 g/cm³이고, 산화이테르븀의 소결체로 이루어진 것인 반도체 제조 장치용 내식성 부재.

청구항 4

제1항에 있어서, 부피 밀도가 8.1~8.4 g/cm³이고, 산화홀뮴의 소결체로 이루어진 것인 반도체 제조 장치용 내식성 부재.

청구항 5

산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종의 산화물 원료를, Mg, Ca 및 Sr을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 플루오르화물인 소결 조제와 함께 목적으로 하는 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 형상으로 성형한 후, 불활성 분위기하, 정해진 소성 온도보다 낮은 온도에서 핫프레스 소성함으로써, 상기 산화물 원료를 소결시켜 개기공률이 0.3% 이하인 소결체를 얻는 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 제법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 산화물 원료를 소결시켜 개기공률이 0.3% 이하인 소결체를 얻은 후, 1000℃ 이상에서 대기 어닐링 처리를 실시하는 것인 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 제법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 반도체 제조 장치용 내식성 부재 및 그 제법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 제조에서의 드라이 프로세스나 플라즈마 코팅 등을 실시할 때 이용되는 반도체 제조 장치에서는, 에칭, 클리닝용으로서, 반응성이 높은 F, Cl계 플라즈마가 사용된다. 이 때문에, 이러한 장치에 이용되는 부재에는 높은 내식성이 필요하고, 정전척이나 히터 등의 Si 웨이퍼와 접하는 부재는 한층 더 고내식이 요구된다. 이러한 요구에 부응할 수 있는 내식성 부재로서, 특허문헌 1에는, PVD법에 의해 형성된 Yb₂O₃나 Dy₂O₃의 박막이 개시되어 있다. 이러한 박막은, 플라즈마 내에서의 에칭률이 알루미늄나 소결체 등과 비교해서 매우 작다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2002-222803호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 박막은 성막시에 기공이나 크랙이 내재하기 쉽기 때문에 플라즈마에 의한 부식이 진행되기 쉽고, 또한 기재와의 성질의 차이나 밀착성의 문제에 의해 부식의 진행 및 반복 사용에 따른 박리 등에 의해 디바이스 특성에 영향을 미칠 가능성이 있어, 정전적 등에 적용하기에는 문제가 있었다. 이들 부재로는 소결체가 적합하지만, 전술한 특허문헌 1에서는, PVD법에 의해 형성된 Yb₂O₃나 Dy₂O₃의 박막에 관해 평가되어 있지만, 소결체에 관해서는 평가되어 있지 않다. 내식성 부재로는, Y₂O₃나 Al₂O₃의 소결체가 알려져 있지만, 에칭률을 보다 작게 억제할 수 있는 소결체 재료의 개발이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 이러한 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 반도체 제조 장치용 내식성 부재로서, 지금까지 알려져 있는 소결체에 비교해서 에칭률을 보다 작게 억제하는 것을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

[0006] 본 발명자들은, 반도체 제조 장치용 내식성 부재로서, 희토류 산화물의 소결체의 적용 가능성을 예의 검토한 바, 그 중의 일부의 희토류 산화물의 소결체가 특정한 물성을 만족할 때에 에칭률의 억제 효과가 현격하게 높아지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0007] 즉, 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재는, 개기공률이 0.3% 이하이고, 산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종의 소결체로 이루어진 것이다.

[0008] 또, 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 제법은, 산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종의 산화물 원료를, (a) 소결 조제를 이용하지 않고 목적으로 하는 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 형상으로 성형한 후, 불활성 분위기하, 정해진 소성 온도에서 핫프레스 소성함으로써, 또는, (b) Mg, Ca 및 Sr을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 플루오르화물인 소결 조제와 함께 목적으로 하는 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 형상으로 성형한 후, 불활성 분위기하, 상기 정해진 소성 온도보다 낮은 온도에서 핫프레스 소성함으로써, 상기 산화물 원료를 소결시켜 개기공률이 0.3% 이하인 소결체를 얻는 것이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재에 의하면, 지금까지 알려져 있는 산화이트륨 소결체나 알루미늄나 소결체에 비해 에칭률을 보다 작게 억제할 수 있기 때문에, 내식성 부재로부터의 발진량이 줄어들고, 반도체 제조 프로세스에서 사용되는 반응성이 높은 F, Cl계 플라즈마에 장기간 견딜 수 있다. 이들 재료는 체적 저항률이 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 높아, 정전적이나 히터재로서도 적합하다. 또, 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 제법은, 이러한 내식성 부재를 제조하기에 적합하다. 특히, 소결 조제를 첨가했을 때에는, 저온에서 치밀체를 얻을 수 있기 때문에 제조 비용이 줄어든다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 Yb₂O₃ 매트릭스 내에 입상의 MgO, YbOF상이 형성된 소결체의 단면(연마면)을 촬영한 반사 전자 이미지가이다.

도 2는 Yb₂O₃ 매트릭스 내에 Ca, F를 주로 하는 입계상이 형성된 소결체의 단면(연마면)을 촬영한 2차 전자 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재는, 개기공률이 0.3% 이하이고, 산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 소결체로 이루어진 것이다.

[0012] 소결체로는, 산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종의 소결체를 이용한다. 이들은 희토류 산화물의 소결체이지만, 희토류 산화물의 소결체라 하더라도, 예를 들어 산화가돌리늄의 소결체는 치밀화에 문제가 있고, 산화유로퓸의 소결체는 치밀화 가능하지만 에칭률을 충분히 억제

할 수 없기 때문에 적절하지 않고, 산화네오디뮴의 소결체는 대기 보관중에 붕괴되어 버리기 때문에 적절하지 않다. 또, 소결체로는, 상기 군에서 선택된 복수종의 소결체를 이용할 수도 있지만, 그 군에서 선택된 1종의 소결체를 이용해도 좋다. 소결체를 제작할 때 이용하는 산화물 원료는, 불순물 금속량이 적을수록 바람직하고, 예를 들어 산화물의 0.1 wt% 이하인 것이 바람직하다.

[0013] 개기공률은, 여기서는 순수를 매체로 한 아르키메데스법에 의해 측정된 값으로 한다. 개기공률이 0.3%를 넘으면, 예칭률이 높아지거나 강도가 저하되거나 하기 때문에 바람직하지 않다. 개기공률은, 가능한 한 재료에 가까울수록 바람직하다. 이 때문에, 하한치는 특별히 존재하지 않는다.

[0014] 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재에서, 소결체에는, Mg, Ca 및 Sr을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종과 O 및 F 중 적어도 1종을 포함하는 입계상(粒界相)이 분산되어 있어도 좋다. 예를 들어, MgO를 포함하는 입계상이 분산되어 있거나, Ca, F를 포함하는 입계상이 분산되어 있어도 좋다. 이러한 입계상은, Mg, Ca 또는 Sr을 포함하는 소결 조제(예를 들어, MgF₂나 CaF₂ 등)와 함께 소성했을 때 생성되는 것이지만, 그와 같은 소결 조제를 이용하면 소성 온도를 낮게 할 수 있고, 그만큼 소비 에너지가 적어져 제조 비용이 줄어든다.

[0015] 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재로는, 부피 밀도가 8.8~9.2 g/cm³이고, 산화이테르븀의 소결체로 이루어진 것을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이 경우, 예칭률을 충분히 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 전술한 입계상을 분산시킴으로써 강도도 높아진다. 또, 부피 밀도가 8.1~8.4 g/cm³이고, 산화홀뮴의 소결체로 이루어진 것도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0016] 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 제법은, 산화이테르븀, 산화홀뮴, 산화디스프로슘 및 산화에르븀을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종의 산화물 원료를, (a) 소결 조제를 이용하지 않고 목적으로 하는 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 형상으로 성형한 후, 불활성 분위기하, 정해진 소성 온도에서 핫프레스 소성함으로써, 또는, (b) Mg, Ca 및 Sr을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 플루오르화물인 소결 조제와 함께 목적으로 하는 반도체 제조 장치용 내식성 부재의 형상으로 성형한 후, 불활성 분위기하, 상기 정해진 소성 온도보다 낮은 온도에서 핫프레스 소성함으로써, 상기 산화물 원료를 소결시켜 개기공률이 0.3% 이하인 소결체를 얻는 것이다. 이 제법은, 본 발명의 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 얻기에 적합하다.

[0017] 여기서, 불활성 분위기관, 산화물 원료의 소성에 영향을 미치지 않는 분위기이면 되고, 예를 들어 질소 분위기나 아르곤 분위기, 헬륨 분위기 등을 들 수 있다. 또, 핫프레스시의 소성 온도 및 프레스 압력은, 개기공률이 0.3% 이하인 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 온도 및 압력이면 되고, 산화물 원료의 종류에 따라서 적절하게 설정하면 된다. 예를 들어, 소성 온도를 1500~1800℃의 사이에서 설정하고, 프레스 압력을 100~300 kgf/cm²의 사이에서 설정해도 좋다. 또한, 성형시의 압력은, 특별히 제한되지는 않고, 형상을 유지할 수 있는 압력으로 적절하게 설정하면 된다.

[0018] <실시예>

[0019] 이하에, 본 발명의 바람직한 실시예에 관해 설명한다. Yb₂O₃, Er₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃, Eu₂O₃, Y₂O₃ 원료는, 순도 99.9% 이상, 평균 입경 1 μm 이하의 시판 분말을 사용했다. Al₂O₃ 원료는 순도 99.5% 이상, 평균 입경 0.5 μm의 시판 분말을 사용했다. MgF₂ 원료는, 순도 99.9% 이상의 시판 분말을 필요에 따라서 0.5~1 μm로 예비 분쇄한 것을 사용했다. CaF₂ 원료에 관해서도 동일한 것을 사용했다. 예비 분쇄는 용매를 이소프로필알콜로 하고, 지르코니아제 옥석을 사용하여 포트밀 분쇄했다.

[0020] [실시예 1~7, 비교예 1~6]

[0021] 실시예 1~5, 비교예 1~6에서는, 희토류 산화물 원료를 단일 성분으로 이용하여 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 제작했다. 구체적으로는, 우선 표 1에 나타내는 희토류 산화물 원료 분말을 200 kgf/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하여, φ50 mm, 두께 10 mm 정도의 원반형 성형체를 제작하여, 소성용 흑연 몰드에 수납했다. 이어서, 핫프레스법을 이용하여 정해진 소성 온도(표 1 참조)에서 소성을 행하여 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 얻었다. 소성시의 프레스 압력은 200 kgf/cm²로 하고, 소성 종료까지 Ar 분위기로 했다. 소성 온도(최고 온도)에서의 유지 시간은 4시간으로 했다.

[0022] 실시예 6, 7에서는, 2종류의 희토류 산화물 원료를 이용하여 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 제작했다. 구체적으로는, 우선 표 1에 나타내는 2종류의 희토류 산화물 원료 분말을 칭량하고, 이소프로필알콜을 용매로 하고, 나일론제의 포트, φ5 mm의 알루미늄 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합했다. 혼합후 슬러리를 꺼내어 질소기류

중 110℃에서 건조시켰다. 그 후 30 메쉬의 체에 통과시켜 조합 분말로 했다. 이 조합 분말을 이용하여, 실시예 1~5, 비교예 1~6와 동일하게 하여 성형 및 소성을 행했다. 표 1의 「Yb₂O₃/25 mol% Ho₂O₃」라는 표기는, 100 mol%의 Yb₂O₃에 25 mol%의 Ho₂O₃을 첨가한 조합 분말인 것을 의미한다.

- [0023] 얻어진 각 소결체를 각종 평가용으로 가공하여 이하의 평가를 행했다. 각 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0024] (1) 개기공률·부피 밀도
- [0025] 순수를 매체로 한 아르키메데스법에 의해 측정했다. 시료 형상은 (2)와 동일한 형상으로 가공한 것을 이용했다.
- [0026] (2) 강도
- [0027] 3 mm×4 mm×40 mm의 JISR1601에 준한 형상으로 가공하여 4점 굽힘 시험을 행하여 강도를 산출했다.
- [0028] (3) 결정상 평가
- [0029] 소결체를 유발로 분쇄하여, X선 회절 장치에 의해 결정상을 확인했다. 측정 조건은 CuK α , 40 kV, 40 mA, 2 θ =10~70° 로 하여, 봉입관식 X선 회절 장치(브루커에이엑스에스 제조 D8 ADVANCE)를 사용했다.
- [0030] (4) 입계상의 평가
- [0031] 복합재 내의 입계상은, 소결체의 결정상과 경면 연마한 소결체의 SEM/EDS 관찰로부터 평가했다.
- [0032] (5) 에칭률
- [0033] 각 소결체 표면을 경면 연마하고, ICP 플라즈마 내식 시험 장치를 이용하여 하기 조건의 내식 시험을 행했다. 표면 거칠기계에 의해 측정된 비폭로면과 폭로면의 단차를 시험 시간으로 나누는 것에 의해 각 재료의 에칭률을 산출했다.
- [0034] ICP : 800 W, 바이어스 : 450 W, 도입 가스 : NF₃/O₂/Ar=75/35/100 sccm 0.05 Torr, 폭로시간 : 10 h, 시료 온도 : 실온
- [0035] (6) 화학 분석
- [0036] 소결체 내의 불순물 금속량(Yb, Ho, Dy, Er, Mg, Ca, Sr을 제외한 금속 원소)은 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 스펙트럼 분석, 및 유도 결합 플라즈마(ICP) 질량 분석에 의한다.
- [0037] (7) 체적 저항률 측정
- [0038] JIS C2141에 준한 방법에 의해, 대기중 실온에서 측정했다. 시험편 형상은 ϕ 50 mm×0.5~1 mm로 하고, 주전극은 직경 20 mm, 가드 전극은 내경 30 mm, 외경 40 mm, 인가 전극은 직경 40 mm가 되도록 각 전극을 은으로 형성했다. 인가 전압은 2 kV/mm로 하고, 전압 인가후 1분일 때의 전류치를 관독하여, 그 전류치로부터 실온 체적 저항률을 산출했다.
- [0039] [평가 결과]
- [0040] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~4에서는, Yb₂O₃, Er₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃을 각각 단일 성분으로 이용하여 소성 온도 1500℃에서 치밀화한 바, 에칭률이 224~252 nm/h이고, 내식성이 높았다. 또, 실시예 5에서는, Yb₂O₃을 소성 온도 1800℃에서 치밀화한 바, 에칭률이 210 nm/h이고, 실시예 1과 비교하여 내식성이 향상되었다. 실시예 5에서 내식성이 향상된 이유는, 보다 고온에서 소성함으로써 입경이 조대화하여 상대적으로 저내식인 입계 면적이 감소하는 것에 의해, 전체적인 내식성이 향상되었다고 추찰된다. 실시예 1~5의 재료는 체적 저항률이 1×10¹⁵ $\Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 높아, 정전척이나 히터재로서 적합했다. 실시예 6에서는 Yb₂O₃과 Ho₂O₃의 혼합 분말, 실시예 7에서는 Yb₂O₃과 Er₂O₃의 혼합 분말을 이용하여 소성 온도 1500℃에서 치밀화한 바, 비교예 1~6에 비해 내식성이 우수하고, 실시예 1(단일 성분)에 비해 강도가 향상되고 체적 저항률도 높아지는 경향이 보였다. 이들 실시예 6, 7에서는, XRD 해석에서, Yb₂O₃의 피크가 저각도측으로 시프트하고 있어, Ho₂O₃나 Er₂O₃의 피크가 검출되지 않았기 때문에, 각각 Yb₂O₃-Ho₂O₃ 고용체(Yb₂O₃-Ho₂O₃ss), Yb₂O₃-Er₂O₃ 고용체(Yb₂O₃-Er₂O₃ss)를 형성하고 있다고 생각된다.
- [0041] 한편, 비교예 1, 2에서는, Y₂O₃, Al₂O₃을 1500, 1700℃에서 각각 소성한 바, 모두 치밀화했지만, 내식성은 실시

예 1~4보다 떨어졌다. 비교예 3에서는, Yb₂O₃을 1300℃에서 소성한 바, 개기공률 4.6%로 기공이 많기 때문에, 내식성이 실시예 1~4보다 떨어졌다. 비교예 4, 5에서는, Gd₂O₃, Eu₂O₃을 1500℃에서 각각 소성한 바, Gd₂O₃은 개기공률 2.5%로 기공이 많기 때문에, 내식성이 실시예 1~4보다 떨어졌다. Eu₂O₃은 입계가 매우 저내식이고, 입계를 통해 소결체 내부에 불소가 침입하여, 부식이 진행되었다고 생각된다. Yb₂O₃, Er₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃는 입계가 Eu₂O₃보다 고내식인 것이, 희토류 산화물 중에서 내식성이 높은 요인의 하나로 추찰된다. 비교예 6에서는, Nd₂O₃을 1500℃에서 소성했지만, 대기 보관 수일만에 소결체가 붕괴되어 평가가 불가능했다.

표 1

조성	원료	소성 온도 (°C)	부피 밀도 (g/cm ³)	개기공률 (%)	강도 (Mpa)	불순물 금속량 (wt%)	NF ₃ 에칭률 (nm/h)	결정상	체적 저항률 (Ω·cm)
실시예1	Yb ₂ O ₃	1500	9.19	0.2	140	<0.1	224	Yb ₂ O ₃	2.1E+15
실시예2	Er ₂ O ₃	1500	8.62	0.2	240	<0.1	252	Er ₂ O ₃	1.7E+17
실시예3	Ho ₂ O ₃	1500	8.37	0.2	140	<0.1	249	Ho ₂ O ₃	2.1E+15
실시예4	Dy ₂ O ₃	1500	8.14	0.1	170	<0.1	252	Dy ₂ O ₃	5.3E+15
실시예5	Yb ₂ O ₃	1800	9.2	<0.1	110	<0.1	210	Yb ₂ O ₃	4.7E+15
실시예6	Yb ₂ O ₃ /25mol%Ho ₂ O ₃	1500	9.02	0.3	160	<0.1	260	Yb ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ ss	2.2E+15
실시예7	Yb ₂ O ₃ /25mol%Er ₂ O ₃	1500	9.08	0.1	180	<0.1	246	Yb ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃ ss	6.8E+16
비교예 1	Y ₂ O ₃	1500	5.04	0.1	150	<0.1	280	Y ₂ O ₃	2.3E+16
비교예 2	Al ₂ O ₃	1700	3.98	<0.1	350	0.5	623	Al ₂ O ₃	5.5E+16
비교예 3	Yb ₂ O ₃	1300	8.5	4.6	<100	<0.1	294	Yb ₂ O ₃	-
비교예 4	Gd ₂ O ₃	1500	7.36	2.5	<100	<0.1	343	Gd ₂ O ₃	-
비교예 5	Eu ₂ O ₃	1500	7.8	0.2	<100	<0.1	301	Eu ₂ O ₃	-
비교예 6	Nd ₂ O ₃	1500	-	-	-	-	-	-	-

[0042]

[0043]

[실시예 8~15]

[0044]

실시예 8~15에서는, 희토류 산화물과 2족 원소(알칼리 토금속)의 플루오르화물과의 조합 분말을 이용하여 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 제작했다. 구체적으로는, 우선, 표 2에 나타내는 희토류 산화물과 2족 원소의 플루오르화물을 칭량하고, 이소프로필알콜을 용매로 하고, 나일론제의 포트, φ5 mm의 알루미늄 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합했다. 혼합후 슬러리를 꺼내어 질소기류중 110℃에서 건조시켰다. 그 후 30 메쉬의 체에 통과시켜 조합 분말로 했다. 계속해서, 그 조합 분말을 200 kgf/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하여, φ35 mm, 두께 10 mm 정도의 원반형 성형체를 제작하여, 소성용 흑연 몰드에 수납했다. 이어서, 핫프레스법을 이용하여 정해진 소성 온도(표 2)에서 소성을 행하여 반도체 제조 장치용 내식성 부재를 얻었다. 소성시의 프레스 압력은 200 kgf/cm²로 하고, 소성 종료까지 Ar 분위기로 했다. 소성 온도(최고 온도)에서의 유지 시간은 4시간으로 했다. 표 2의 「Yb₂O₃/1 vol% MgF₂」라는 표기는, 100 vol%의 Yb₂O₃에 1 vol%의 MgF₂를 첨가한 조합 분말인 것을 의미한다.

[0045]

얻어진 각 소결체를 각종 평가용으로 가공하여, 조급전과 동일하게 평가했다. 각 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0046]

실시예 8, 9에서는, Yb₂O₃에 표 2에 나타내는 정해진 양의 MgF₂를 첨가하여 소성 온도 1300℃에서 치밀화한 바, 소결중에 MgF₂와 Yb₂O₃가 반응하여 Yb₂O₃ 매트릭스 내에 입상의 MgO, YbOF상이 형성되었다(도 1 참조). 실시예 1과 비교해서 소성 온도가 낮음에도 불구하고, 플루오르화물의 첨가에 의해 치밀한 소결이 가능해지고, 내식성은 실시예 1과 동등하였다. 또, 입계상이 분산 도입된 것에 의해, 실시예 1보다 강도가 높아졌다.

[0047]

실시예 10, 11에서는, Yb₂O₃에 표 2에 나타내는 정해진 양의 CaF₂를 첨가하여 소성 온도 1200~1300℃에서 치밀화한 바, Yb₂O₃ 매트릭스 내에 Ca, F를 주로 하는 입계상이 형성되었다(도 2 참조). 실시예 1과 비교해서 소성 온도가 낮음에도 불구하고, 플루오르화물의 첨가에 의해 치밀한 소결이 가능해지고, 내식성은 실시예 1과 거의 동등하였다. 또, 입계상이 분산 도입된 것에 의해, 실시예 1보다 강도가 높아졌다.

[0048]

실시예 12, 13에서는, Ho₂O₃에 표 2에 나타내는 정해진 양의 MgF₂를 첨가하여 소성 온도 1300℃에서 치밀화한 바, 실시예 8, 9와 마찬가지로, 소결중에 MgF₂와 Ho₂O₃가 반응하여 Ho₂O₃ 매트릭스 내에 입상의 MgO, HoOF상이 형성되었다. 실시예 12, 13에서는, 실시예 3과 비교해서 소성 온도가 낮음에도 불구하고, 플루오르화물의 첨가에 의해 치밀한 소결이 가능해지고, 내식성은 실시예 3과 동등하였다. 또, 입계상이 분산 도입된 것에 의해, 실

시에 3보다 강도가 높아졌다.

[0049] 실시예 14, 15에서는, Ho₂O₃에 표 2에 나타내는 정해진 양의 CaF₂를 첨가하여 소성 온도 1300℃에서 치밀화한 바, 실시예 10, 11과 마찬가지로, Yb₂O₃ 매트릭스 중에 Ca, F를 주로 하는 입계상이 형성되었다. 실시예 14, 15에서는, 실시예 3과 비교해서 소성 온도가 낮음에도 불구하고, 플루오르화물의 첨가에 의해 치밀한 소결이 가능해지고, 내식성은 실시예 3과 거의 동등하였다. 또, 입계상이 분산 도입된 것에 의해, 실시예 3보다 강도가 높아졌다.

[0050] 실시예 9~11, 13~15의 재료는 체적 저항률이 1×10¹⁵ Ω·cm 이상으로 높아, 정전척이나 히터재로서 적합했다. 또, 실시예 8, 12에 대해서도 동일한 특성이 예상된다.

표 2

조성	원료	소성 온도 (°C)	부피 밀도 (g/cm ³)	개기공률 (%)	강도 (Mpa)	불순물 금속량 (wt%)	NF ₃ 에칭률 (nm/h)	결정상	체적 저항률 (Ω·cm)
실시예8	Yb ₂ O ₃ /1vol%MgF ₂	1300	9.1	0.2	150	<0.1	229	Yb ₂ O ₃ MgO,YbOF	-
실시예9	Yb ₂ O ₃ /5vol%MgF ₂	1300	8.94	0.3	170	<0.1	225	Yb ₂ O ₃ MgO,YbOF	4.5E+15
실시예10	Yb ₂ O ₃ /1vol%CaF ₂	1200	9.12	0.1	150	<0.1	246	Yb ₂ O ₃	1.6E+15
실시예11	Yb ₂ O ₃ /5vol%CaF ₂	1300	8.88	<0.1	160	<0.1	228	Yb ₂ O ₃	1.0E+15
실시예12	Ho ₂ O ₃ /1vol%MgF ₂	1300	8.3	0.2	165	<0.1	252	Ho ₂ O ₃ MgO,HoOF	-
실시예13	Ho ₂ O ₃ /5vol%MgF ₂	1300	8.23	<0.1	170	<0.1	249	Ho ₂ O ₃ MgO,HoOF	1.0E+15
실시예14	Ho ₂ O ₃ /1vol%CaF ₂	1300	8.32	<0.1	160	<0.1	254	Ho ₂ O ₃	1.7E+15
실시예15	Ho ₂ O ₃ /5vol%CaF ₂	1300	8.18	<0.1	165	<0.1	256	Ho ₂ O ₃	3.9E+15

[0051]

[실시예 16~20]

[0052]

[0053] 실시예 16, 17에서는, 실시예 1에서 얻어진 소결체(Yb₂O₃·1500℃ 소성품)를 두께 1 mm로 가공하여, 각각 1100℃에서 10시간, 1200℃에서 10시간, 대기 어닐링 처리를 행했다. 또, 실시예 18에서는, 실시예 5에서 얻어진 소결체(Yb₂O₃·1800℃ 소성품), 실시예 19, 20에서는, 실시예 6, 7에서 얻어진 소결체(각각 Yb₂O₃-Ho₂O₃ 고용체, Yb₂O₃-Er₂O₃ 고용체)를 두께 1 mm로 가공하여, 1200℃에서 10시간, 대기 어닐링 처리를 행했다.

[0054]

[0055] 얻어진 각 대기 어닐링 처리품을 각종 평가용으로 가공하여, 조금전과 동일하게 평가(강도를 제외)를 행했다. 각 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0054]

[0055] 실시예 16~20에서는, 모두 대기 어닐링 처리를 행하기 전의 소결체에 비해 내식성이 향상되고 체적 저항률이 높아졌다. 또, 모두 대기 어닐링 처리를 행하기 전의 소결체에 비해 흰색을 띠는 색조로 변화했다. 구체적으로는, Yb₂O₃ 소성품은 상아색으로부터 백색으로 변화하고(실시예 16~18), Yb₂O₃-Ho₂O₃ 고용체는 황갈색으로부터 황백색으로 변화하고(실시예 19), Yb₂O₃-Er₂O₃ 고용체는 적갈색으로부터 분홍색으로 변화했다(실시예 20). 소성후에 대기 어닐링 처리를 실시함으로써 소결체에 포함되는 산소 결손 등이 줄어들고, 결정성이 향상됨으로써 내식성, 체적 저항률이 한층 더 향상되었다고 추찰된다.

표 3

조성	원료	소성 온도 (°C)	대기 어닐링	부피 밀도 (g/cm ³)	개기공률 (%)	불순물 금속량 (wt%)	NF ₃ 에칭률 (nm/h)	결정상	체적 저항률 (Ω·cm)
실시예 16	Yb ₂ O ₃	1500	1100°C10h	9.19	0.1	<0.1	216	Yb ₂ O ₃	8.5E+15
실시예17	Yb ₂ O ₃	1500	1200°C10h	9.19	0.1	<0.1	210	Yb ₂ O ₃	3.7E+16
실시예18	Yb ₂ O ₃	1800	1200°C10h	9.2	<0.1	<0.1	201	Yb ₂ O ₃	5.1E+16
실시예19	Yb ₂ O ₃ /20mol%Ho ₂ O ₃	1500	1200°C10h	9.02	0.3	<0.1	235	Yb ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ ss	4.1E+16
실시예20	Yb ₂ O ₃ /20mol%Er ₂ O ₃	1500	1200°C10h	9.08	0.1	<0.1	224	Yb ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃ ss	2.1E+17

[0056]

[0057] 본 출원은, 2010년 3월 30일에 출원된 일본 특허 출원 제2010-079251호를 우선권 주장의 기초로 하고 있고, 인

[0057]

용에 의해 그 내용이 모두 본 명세서에 포함된다.

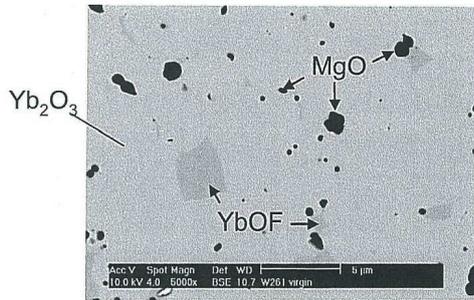
산업상 이용가능성

[0058]

본 발명은, 반도체 제조에서의 드라이 프로세스나 플라즈마 코팅 등을 실시할 때 이용되는 반도체 제조 장치에 이용 가능하다.

도면

도면1



도면2

