



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년06월22일  
(11) 등록번호 10-2411792  
(24) 등록일자 2022년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/67 (2006.01) C04B 35/04 (2006.01)  
C04B 35/505 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01L 21/67069 (2013.01)  
C04B 35/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0062190  
(22) 출원일자 2020년05월25일  
심사청구일자 2020년05월25일  
(65) 공개번호 10-2021-0011321  
(43) 공개일자 2021년02월01일  
(30) 우선권주장  
1020190088164 2019년07월22일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌  
CN103539433 A\*  
JP05330903 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국재료연구원  
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)

(72) 발명자  
박영조  
경상남도 창원시 진해구 자은로64번길 39 (자은동, 삼성아파트)  
김하늘  
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원가음한화꿈에그린)  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정아람

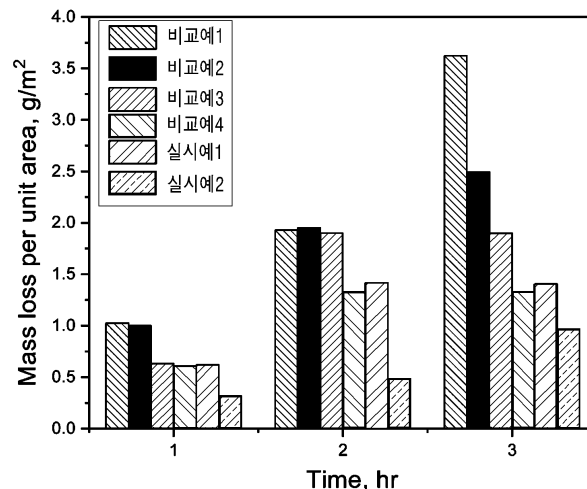
(54) 발명의 명칭 **복합 소결체를 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ); 및 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아( $MgO$ );를 포함하는 복합 소결체를 포함하고, 내플라즈마성을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품이 제공된다.

본 발명의 일 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 플라즈마에 대한 내식성이 우수하며, 복합 소결체를 비교적 낮은 상대밀도로 소결하더라도 양호한 플라즈마에 대한 내식성을 가질 수 있다. 또한, 복합 소결체의 결정립의 크기가 작고, 에칭 후의 표면조도 증가도 작음으로써, 오염입자를 저감시킬 수 있다는 효과가 있다. 나아가, 기존의 내플라즈마성 소재에 비하여 강도가 우수하며, 비용이 저렴하여, 경제성 및 활용도 측면에서 우수하다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

- C04B 35/505* (2013.01)
- H01L 21/3065* (2013.01)
- C04B 2235/77* (2013.01)
- C04B 2235/96* (2013.01)

**오현명**

경상남도 창원시 성산구 동산로 115 (상남동, 대동아파트)

(72) 발명자

**고재웅**

경상남도 창원시 성산구 대암로 8 (남양동, 한림엘리시온아파트)

**김미주**

경상남도 김해시 진하로123번길 7 (홍동, 청호그랜드빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10053585
과제번호	PGMB340
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업-소재부품패키지형기술개발사업
연구과제명	3D-1xnm급 반도체 공정용 내플라즈마성 10 <sup>16</sup> , 10 <sup>10</sup> , 10 <sup>3</sup> ohm-cm급 세라믹 복합소재
및 온도 제어 기능성 부품 개발(2단계)(4/4)	
기여율	50/100
과제수행기관명	주식회사 미코
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK6810
과제번호	PNK6810
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	재료연구소 운영비지원사업
연구과제명	다결정 세라믹 소재의 투명화 원천기술 개발(3/3)
기여율	50/100
과제수행기관명	국가과학기술연구회
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ); 및  
30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아(MgO);  
를 포함하는 복합 소결체를 포함하고,  
내플라즈마성을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 복합 소결체의 결정립 크기는 100 nm 내지 1  $\mu m$ 인 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 복합 소결체의 결정립 크기는 100 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 복합 소결체는 90% 이상의 상대 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 복합 소결체는 500 W의 출력 및 100 W 바이어스의  $CF_4/O_2$  플라즈마에 대하여 3시간 노출된 경우, 표면조도 ( $R_a$ )가 5배 이하로 증가하는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 복합 소결체의 표면조도( $R_a$ )는 2 nm 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합 소결체는 500 W의 출력 및 100 W 바이어스의  $CF_4/O_2$  플라즈마에 대하여 3시간 노출된 경우, 식각 깊이가 200 nm 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 복합 소결체는 200 MPa 이상의 이축 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 상기 복합 소결체의 벌크 소재로 형성된 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 상기 복합 소결체가 다른 소재에 코팅되어 형성된 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품.

**청구항 11**

30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ) 및 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아(MgO)를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 이트리아( $Y_2O_3$ )와 마그네시아(MgO)를 소결하는 단계;

를 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 혼합된 이트리아( $Y_2O_3$ ) 및 마그네시아(MgO)를 소결하는 단계는 1000℃ 내지 1500℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법.

**청구항 13**

제1항의 플라즈마 식각 장치 부품을 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

복합 소결체를 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0003] 반도체 소자 및 액정표시장치와 같은 전자부품 등은 다양한 금속, 비금속 물질들의 적층, 패터닝, 식각 및 세정 등의 공정의 반복에 의하여 이루어진다. 이 가운데 식각공정은 식각 대상 물질을 원하는 형태로 형성해주는 공정으로서 가장 빈번하게 수행되는 공정 중 하나이다. 이러한 식각공정은 다양한 장비와 방식에 의해 이루어지고 있는데, 이를 크게 구분하자면 등방성 식각과 비등방성 식각으로 나눌 수 있다. 등방성 식각은, 특정 방향을 따라 식각이 이루어지는 방식으로, 통상 습식 식각이나 배럴 플라즈마 식각 등의 화학적 식각이 이에 속한다.
- [0004] 비등방성 식각으로는 반응성 이온 식각(reactive ion etching)과 같은 대부분의 건식 식각을 들 수 있다. 반응성 이온 식각에서는 반응가스가 공정챔버에서 이온화되고 전기적으로 가속됨으로써 주로 전계 방향을 따라 식각이 이루어지게 된다. 이러한 건식 식각에서는 대부분 반응 가스에 활성을 주기 위해 플라즈마를 형성하게 되는데, 플라즈마를 형성하기 위하여 주로 고주파(RF) 전계를 반응가스에 인가하는 방식이 사용되고 있다. 그런데, 최근에는 전자부품이 점점 미세해짐에 따라, RF 파워가 계속 증가하고 있는 추세이어서 공정장비용 부품들의 플라즈마에 대한 내식성이 중요하게 되었다. 예를 들어, 이전에는 약 1,000W의 RF 파워가 대체적으로 사용되었으나, 최근에는 약 2,500W의 파워가 요구되기도 한다.
- [0005] 여기서, 상기 플라즈마 식각 장치의 내부에는 다수의 핵심 부품(세라믹 부품)들이 구성되어 있으며, 이러한 부품들이 150~200℃의 온도에 형성되는 플라즈마 분위기로부터 내식성, 내화학성 및 기계적 물성이 반드시 필요하다.
- [0006] 종래에는 상기 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치에 사용되는 부재로서 주로 알루미늄( $Al_2O_3$ )를 사용하였으나, 이는 플라즈마에 대한 내식성이 약해서, RF 파워가 커지는 환경에서는 부재로서 부적합하게 되었다. 이를 극복하기 위하여, 알루미늄에 이트리아( $Y_2O_3$ )층을 도포하여 채용하기도 하였으나, 이트리아는 굽힘 강도가 약 160 MPa로 알루미늄의 약 430 MPa보다 현저하게 작아서, 열적 안정성이 낮고 깨짐 등과 같은 손상이 쉽게 일어났다. 여기서, 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치의 부품은 노즐(nozzle), 인젝터(injector), 링(ring)류 등이 있다.
- [0007] 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-0851833호에서 석영 글라스 및 이 석영 글라스의 표면에 형성된 세라믹 용사막을 포함하는 석영 글라스 부품에 있어서, 세라믹 용사막은 5 내지 20  $\mu m$ 의 표면 거칠기 Ra 및 70 내지 97%의 상대밀도를 갖는 석영 글라스 부품을 개시하고 있다.
- [0008] 또한, 대한민국 등록특허 제10-0917292호에서 반도체 프로세싱에 사용되는 할로젠-함유-플라즈마에 의한 부식에 저항하는 세라믹 제품으로서, 상기 세라믹 제품은 적어도 2개의 상을 가지는 세라믹을 포함하고, 약 50 mole% 내지 약 75 mole%의 몰농도 범위의 이트륨 산화물; 약 10 mole% 내지 약 30 mole%의 몰농도 범위의 지르코늄 산화물; 및 알루미늄 산화물, 하프늄 산화물, 스칸듐 산화물, 네오디뮴 산화물, 니오븀 산화물, 사마륨 산화물, 이테르븀 산화물, 에르븀 산화물, 세륨 산화물, 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 다른 성분으로 형성되며, 상기 적어도 하나의 다른 성분의 농도 범위는 약 10 mole% 내지 약 30 mole%인, 세라믹 제품을 개시하고 있다.
- [0009] 다만 이와 같은 종래 기술들은 상술한 바와 같이 플라즈마에 대한 내식성이 약하고, 열적 안정성이 낮고 깨짐 등과 같은 손상이 쉽게 일어날 수 있다는 문제점이 있다.
- [0010] 따라서, 상기 다수의 부품(세라믹 부품)은 소모성을 갖고 있어 일정기간 사용 후에는 부식 등과 같은 기타 요인으로 인해 교체를 하여야 함으로 기계적 물성을 향상시키며 내플라즈마성이 향상된 부품들이 필요한 실정이다. 또한, 최근에는 반도체의 선폭 미세화 경쟁이 격심해지는 가운데 생산 수율을 향상시키기 위해 오염입자의 저감이 강력하게 요구되고 있다. 즉, 종래에 추구해오던 식각률을 낮추는 기술은 필요조건이며 미세구조 혹은 조성을 제어하여 오염입자의 발생을 저감시키는 충분조건도 만족하는 소재의 개발이 중요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0851833호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0917292호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 이트리아 및 마그네시아를 포함하는 복합 소결체를 포함하고, 플라즈마에 대한 내식성이 우수한 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서  
 [0016] 30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ); 및  
 [0017] 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아(MgO);  
 [0018] 를 포함하는 복합 소결체를 포함하고,  
 [0019] 내플라즈마성을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품을 제공한다.  
 [0021] 또한, 본 발명의 다른 측면에서  
 [0022] 30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ) 및 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아(MgO)를 혼합하는 단계; 및  
 [0023] 상기 혼합된 이트리아( $Y_2O_3$ )와 마그네시아(MgO)를 소결하는 단계;  
 [0024] 를 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법이 제공된다.  
 [0026] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서  
 [0027] 상기 플라즈마 식각 장치 부품을 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치가 제공된다.

**발명의 효과**

[0029] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 플라즈마에 대한 내식성이 우수하며, 복합 소결체를 비교적 낮은 상대밀도로 소결하더라도 양호한 플라즈마에 대한 내식성을 가질 수 있다.  
 [0030] 또한, 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품에 포함되는 복합 소결체의 결정립의 크기가 작고, 에칭 후의 표면조도 증가도 작음으로써, 오염입자를 저감시킬 수 있다는 효과가 있다.  
 [0031] 나아가, 기존의 내플라즈마성 소재에 비하여 강도가 우수하며, 비용이 저렴하여, 경제성 및 활용도 측면에서 우수하다.

**도면의 간단한 설명**

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실험예에 따라 플라즈마를 이용한 식각에 의한 무게 감소량을 측정한 그래프이며,  
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 소결체의 제조방법의 모식도이고,  
 도 3은 본 발명의 일 실험예에 따라 플라즈마를 이용한 식각에 의한 식각 깊이를 측정한 그래프이고,  
 도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이고,  
 도 5a 내지 도 5d는 본 발명의 일 실험예에 따라 플라즈마를 이용한 식각 후의 표면조도를 보여주는 AFM 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0034] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.  
 [0036] 본 발명의 일 측면에서

- [0037] 30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ); 및
- [0038] 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아( $MgO$ );
- [0039] 를 포함하는 복합 소결체를 포함하고,
- [0040] 내플라즈마성을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품이 제공된다.
- [0042] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품을 상세히 설명한다.
- [0044] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 플라즈마 식각 장치 부품은 이트리아( $Y_2O_3$ )와 마그네시아( $MgO$ )를 포함하는 복합 소결체를 포함한다.
- [0045] 상기 이트리아 및 마그네시아는 분말 형태로 혼합될 수 있다.
- [0046] 상기 이트리아는 99% 이상 순도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0047] 또한, 상기 이트리아의 입자 크기는 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 바람직하게는 20 nm 내지 500 nm일 수 있으며, 더 바람직하게는 30 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 이트리아의 입자 크기가 10 nm 미만인 경우 혼합과 성형이 어렵다는 문제점이 있고, 1000 nm를 초과하는 경우 강도 및 소결성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0048] 상기 마그네시아는 99% 이상 순도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 상기 마그네시아의 입자 크기는 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 바람직하게는 20 nm 내지 500 nm일 수 있으며, 더 바람직하게는 30 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 마그네시아의 입자 크기가 10 nm 미만인 경우 혼합과 성형이 어렵다는 문제점이 있고, 1000 nm를 초과하는 경우 강도 및 소결성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0051] 상기 복합 소결체는 20 vol% 내지 80 vol%의 이트리아 및 20 vol% 내지 80 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있다. 30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아 및 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있으며, 40 vol% 내지 60 vol% 이트리아 및 40 vol% 내지 60 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있고, 25 vol% 내지 45 vol% 이트리아 및 55 vol% 내지 75 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있으며, 55 vol% 내지 75 vol% 이트리아 및 25 vol% 내지 45 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있고, 20 vol% 내지 35 vol% 이트리아 및 65 vol% 내지 80 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있으며, 65 vol% 내지 80 vol% 이트리아 및 20 vol% 내지 35 vol%의 마그네시아를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 복합 소결체가 20 vol% 미만의 이트리아를 포함하는 경우, 소결이 어려울 수 있으며, 플라즈마 조사에 의하여 입자가 형성되기 쉽고, 강도가 비교적 약해질 수 있다는 문제점이 있으며, 상기 복합 소결체에서 20 vol% 미만의 마그네시아를 포함하는 경우, 내플라즈마성이 비교적 낮을 수 있다는 문제점이 있다.
- [0054] 상기 이트리아 및 마그네시아는 밀링에 의하여 혼합될 수 있으나, 혼합 방법은 이에 제한되는 것은 아니고, 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 모든 방법으로 혼합될 수 있다.
- [0055] 상기 복합 소결체는 90% 이상의 상대 밀도를 가질 수 있으며, 바람직하게는 92% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상의 상대 밀도를 가질 수 있다.
- [0056] 상기 복합 소결체는 100% 미만의 상대 밀도를 갖더라도 양호한 내플라즈마성을 갖는다.
- [0058] 상기 복합 소결체는 2 nm 이하의 표면조도( $R_a$ )를 가질 수 있다.
- [0059] 상기 복합 소결체는 500 W의 출력 및 100 W 바이어스의  $CF_4/O_2$  플라즈마에 대하여 3시간 노출된 경우, 표면조도( $R_a$ )가 5배 이하로 증가할 수 있으며, 바람직하게는 4배 이하, 더 바람직하게는 3.5배 이하로 증가할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3배 이하, 가장 바람직하게는 1.5배 이하로 증가할 수 있다.
- [0060] 상기 복합 소결체가 플라즈마에 노출되더라도, 기존의 내플라즈마성 소재들에 비하여 표면조도의 증가가 크지 않으며, 플라즈마 노출 후에도 비교적 낮은 표면조도를 가짐으로써 식각에 의하여 발생하는 발생 입자가 용이하게 챔버 밖으로 빠져 나갈 수 있는 바, 오염입자를 저감시킬 수 있다.
- [0062] 상기 복합 소결체는 500 W의 출력 및 100 W 바이어스의  $CF_4/O_2$  플라즈마에 대하여 3시간 노출된 경우, 식각 깊이가 200 nm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 180 nm 이하, 더 바람직하게는 150 nm 이하일 수 있다.
- [0064] 상기 복합 소결체의 결정립 크기는 100 nm 내지 1  $\mu m$ 일 수 있으며, 바람직하게는 100 nm 내지 500 nm, 가장 바



람직하게는 150 nm 내지 350 nm일 수 있다.

- [0065] 여기서 복합 소결체의 결정립 크기란 결정립의 평균 입경을 의미한다.
- [0066] 상기 복합 소결체의 결정립 크기는 기존의 내플라즈마성 소재들에 비하여 매우 작으며, 그 결과 플라즈마 노출 후에 식각에 의하여 발생하는 발생 입자의 크기가 비교적 작아지는 바, 발생 입자가 용이하게 챔버 밖으로 빠져 나갈 수 있어, 오염입자를 저감시킬 수 있다.
- [0068] 상기 복합 소결체는 소결 첨가제를 더 포함할 수 있다. 소결 첨가제는 예를 들어,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  또는  $La_2O_3$  일 수 있으나, 이에 제한되지는 않고 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 일반 첨가제일 수 있다.
- [0069] 상기 복합 소결체는 8 mol% 이하의 소결 첨가제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 0.1 mol% 내지 4 mol%, 더 바람직하게는 0.5 mol% 내지 3 mol%의 소결 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 복합 소결체는 100 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있으며, 바람직하게는 200 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있고, 더 바람직하게는 300 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있으며, 가장 바람직하게는 350 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있다.
- [0073] 상기 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 상기 복합 소결체의 벌크 소재로 형성될 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 상기 복합 소결체가 다른 소재에 코팅되어 형성된 것일 수 있다. 상기 다른 소재는 예를 들어 금속, 세라믹, 고분자 등일 수 있으나, 특정 소재로 제한되지는 않는다.
- [0076] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품은 예를 들어, 노즐(nozzle), 인젝터(injector), 링(ring)류일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니고, 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치에서 내플라즈마성이 요구되는 모든 부품일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 다른 측면에서
- [0079] 30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아( $Y_2O_3$ ) 및 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아(MgO)를 혼합하는 단계; 및
- [0080] 상기 혼합된 이트리아( $Y_2O_3$ )와 마그네시아(MgO)를 소결하는 단계;
- [0081] 를 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법이 제공된다.
- [0083] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0085] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법은 이트리아( $Y_2O_3$ )와 마그네시아(MgO)를 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0086] 상기 이트리아 및 마그네시아는 분말 형태로 혼합될 수 있다.
- [0087] 상기 이트리아 분말은 99% 이상 순도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0088] 또한, 상기 이트리아의 입자 크기는 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 바람직하게는 20 nm 내지 500 nm일 수 있으며, 더 바람직하게는 30 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 이트리아의 입자 크기가 10 nm 미만인 경우 혼합과 성형이 어렵다는 문제점이 있고, 1000 nm를 초과하는 경우 강도 및 소결성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0089] 상기 마그네시아는 99% 이상 순도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 상기 마그네시아의 입자 크기는 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 바람직하게는 20 nm 내지 500 nm일 수 있으며, 더 바람직하게는 30 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 마그네시아의 입자 크기가 10 nm 미만인 경우 혼합과 성형이 어렵다는 문제점이 있고, 1000 nm를 초과하는 경우 강도 및 소결성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0091] 상기 단계는 상기 이트리아 및 상기 마그네시아를 하소하는 단계를 더 포함할 수 있다. 하소 단계를 거침으로써 응집 없이 균일한 형태의 나노 입자를 얻을 수 있다. 하소 단계를 거친 후 나노 입자 간의 국부적인 소결에 의하여 입자 크기가 커질 수 있다.
- [0092] 상기 하소 단계는 1000℃ 내지 1500℃의 온도로 수행될 수 있다.
- [0093] 상기 혼합하는 단계는 20 vol% 내지 80 vol%의 이트리아 및 20 vol% 내지 80 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있



다. 30 vol% 내지 70 vol%의 이트리아 및 30 vol% 내지 70 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있으며, 40 vol% 내지 60 vol% 이트리아 및 40 vol% 내지 60 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있고, 25 vol% 내지 45 vol% 이트리아 및 55 vol% 내지 75 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있으며, 55 vol% 내지 75 vol% 이트리아 및 25 vol% 내지 45 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있고, 20 vol% 내지 35 vol% 이트리아 및 65 vol% 내지 80 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있으며, 65 vol% 내지 80 vol% 이트리아 및 20 vol% 내지 35 vol%의 마그네시아를 혼합할 수 있다.

- [0094] 상기 혼합 단계에서 20 vol% 미만의 이트리아를 혼합하는 경우, 소결이 어려울 수 있으며, 플라즈마 조사에 의하여 입자가 형성되기 쉽고, 강도가 비교적 약해질 수 있다는 문제점이 있으며, 20 vol% 미만의 마그네시아를 포함하는 경우, 내플라즈마성이 비교적 낮을 수 있다는 문제점이 있다.
- [0095] 상기 혼합 단계는 상기 이트리아 및 마그네시아를 밀링에 의하여 혼합함으로써 수행될 수 있으나, 혼합 방법은 이에 제한되는 것은 아니고, 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 모든 방법으로 혼합될 수 있다.
- [0097] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 플라즈마 식각 장치 부품 제조방법은 상기 혼합된 이트리아( $Y_2O_3$ )와 마그네시아( $MgO$ )를 소결하는 단계를 포함한다.
- [0098] 상기 소결은 열간가압소결(Hot Pressing, HP) 또는 열간등가압소결(Hot Isostatic Pressing, HIP)에 의하여 수행될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 상기 단계는 1000℃ 내지 1500℃의 온도에서, 10 MPa 내지 70 MPa의 압력으로 수행될 수 있다. 구체적으로는 1100℃ 내지 1400℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0100] 1000℃ 미만에서 소결하는 경우, 소결이 충분히 되지 않을 수 있다는 문제점이 있으며, 1500℃를 초과하는 온도에서 소결하는 경우 불필요하게 과한 에너지가 소요되며, 과도한 입자 성장이 이루어지고 강도가 저하될 수 있다는 문제점이 있다.
- [0102] 상기 단계에서 소결 첨가제를 더 포함하여 소결할 수 있다. 소결 첨가제는 예를 들어,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  또는  $La_2O_3$  일 수 있으나, 이에 제한되지는 않고 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 일반 첨가제일 수 있다.
- [0103] 상기 단계에서 8 mol% 이하의 소결 첨가제가 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 mol% 내지 4 mol%, 더 바람직하게는 0.5 mol% 내지 3 mol%의 소결 첨가제가 포함될 수 있다.
- [0104] 상기 소결된 복합 소결체는 90% 이상의 상대 밀도를 가질 수 있으며, 바람직하게는 92% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상의 상대 밀도를 가질 수 있다.
- [0105] 상기 소결된 복합 소결체는 100% 미만의 상대 밀도를 갖더라도 기존의 내플라즈마성 세라믹에 비하여 향상된 내플라즈마성을 갖는다.
- [0106] 즉, 상술한 바와 같이 비교적 낮은 온도에서 소결을 수행하여 비교적 낮은 상대 밀도의 복합 소결체를 얻는다고 하더라도, 충분히 우수한 내플라즈마성을 갖는 복합 소결체를 얻을 수 있는 바 공정 상 이점을 얻을 수 있다.
- [0108] 상기 복합 소결체는 2 nm 이하의 표면조도( $R_a$ )를 가질 수 있다.
- [0109] 상기 복합 소결체는 500 W의 출력 및 100 W 바이어스의  $CF_4/O_2$  플라즈마에 대하여 3시간 노출된 경우, 표면조도( $R_a$ )가 5배 이하로 증가할 수 있으며, 바람직하게는 4배 이하, 더 바람직하게는 3.5배 이하로 증가할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3배 이하, 가장 바람직하게는 1.5배 이하로 증가할 수 있다.
- [0110] 상기 복합 소결체가 플라즈마에 노출되더라도, 기존의 내플라즈마성 소재들에 비하여 표면조도의 증가가 크지 않으며, 플라즈마 노출 후에도 비교적 낮은 표면조도를 가짐으로써 식각에 의하여 발생하는 발생 입자가 용이하게 챔버 밖으로 빠져 나갈 수 있는 바, 오염입자를 저감시킬 수 있다.
- [0112] 상기 복합 소결체는 500 W의 출력 및 100 W 바이어스의  $CF_4/O_2$  플라즈마에 대하여 3시간 노출된 경우, 식각 깊이가 200 nm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 180 nm 이하, 더 바람직하게는 150 nm 이하일 수 있다.
- [0114] 상기 복합 소결체의 결정립 크기는 100 nm 내지 1  $\mu m$ 일 수 있으며, 바람직하게는 100 nm 내지 500 nm, 가장 바람직하게는 150 nm 내지 350 nm일 수 있다.
- [0115] 여기서 복합 소결체의 결정립 크기란 결정립의 평균 입경을 의미한다.

- [0116] 상기 복합 소결체의 결정립 크기는 기존의 내플라즈마성 소재들에 비하여 매우 작으며, 그 결과 플라즈마 노출 후에 식각에 의하여 발생하는 발생 입자의 크기가 비교적 작아지는 바, 발생 입자가 용이하게 챔버 밖으로 빠져 나갈 수 있어, 오염입자를 저감시킬 수 있다.
- [0118] 상기 복합 소결체는 100 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있으며, 바람직하게는 200 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있고, 더 바람직하게는 300 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있으며, 가장 바람직하게는 350 MPa 이상의 이축 강도를 가질 수 있다.
- [0120] 상기 단계 전에 상기 혼합된 이트리아 및 마그네시아를 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 성형은 냉간 정수압 성형에 의하여 수행될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.
- [0121] 또한, 상기 단계 전에 가소결하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계는 900℃ 내지 1200℃의 온도로 수행될 수 있다.
- [0123] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품제조방법에 의하여 제조되는 플라즈마 식각 장치 부품은 상기 복합 소결체의 벌크 소재로 형성될 수 있다.
- [0124] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품제조방법에 의하여 제조되는 플라즈마 식각 장치 부품은 상기 복합 소결체가 다른 소재에 코팅되어 형성된 것일 수 있다. 상기 다른 소재는 예를 들어 금속, 세라믹, 고분자 등일 수 있으나, 특정 소재로 제한되지는 않는다.
- [0126] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치 부품제조방법에 의하여 제조되는 플라즈마 식각 장치 부품은 예를 들어, 노즐(nozzle), 인젝터(injector), 링(ring)류일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니고, 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치에서 내플라즈마성이 요구되는 모든 부품일 수 있다.
- [0128] 본 발명의 또 다른 측면에서
- [0129] 상기 플라즈마 식각 장치 부품을 포함하는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치가 제공된다.
- [0131] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.
- [0133] **<실시예 1>**
- [0134] 50 vol%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 50 vol%의 MgO를 YSZ 로 구성된 jar 와 볼을 사용하여 300 rpm 조건에서 12시간 유성 밀링 후 건조하여 혼합분말을 제조하였다.
- [0135] 제조된 혼합분말을 200 MPa로 5분 간 냉간정수압성형을 실시하였고, 공기 중에서 1000℃의 온도로 1시간 동안 가소결하였다. 그 후, 1200℃에서 30 MPa로 1시간 동안 열간가압소결하여 복합 소결체를 얻었다. 이와 같은 복합 소결체의 상대 밀도는 98%로 측정되었다.
- [0136] 상술한 복합 소결체의 제조공정에 대한 모식도를 도 2에 나타내었다.
- [0138] **<실시예 2>**
- [0139] 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 소결체를 제조하되, 1300℃에서 30 MPa로 1시간 동안 열간가압소결하여 100%의 상대 밀도를 가지는 복합 소결체를 얻었다.
- [0141] **<비교예 1>**
- [0142] 98%의 상대 밀도를 가지는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 준비하였다.
- [0144] **<비교예 2>**
- [0145] 100%의 상대 밀도를 가지는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 준비하였다.
- [0147] **<비교예 3>**
- [0148] 98%의 상대 밀도를 가지는 스피넬(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)을 준비하였다.

- [0150] <비교예 4>
- [0151] 100%의 상대 밀도를 가지는 스피넬(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)을 준비하였다.
- [0153] <실험예 1> 단위 면적 당 무게 감소 측정
- [0154] 플라즈마 유도결합 식각장치로 Dry Etcher를 사용하였다(제조사: DMS, Silicon/metal hybrid etcher). 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 4의 세라믹에 대하여 5 mTorr의 진공도 조건에서 CF<sub>4</sub> 40 sccm + O<sub>2</sub> 10 sccm의 기체로 500 W의 플라즈마 및 100 W의 바이어스를 가하여 주었다. 이에 대하여 플라즈마 노출 시간에 따른 단위 면적 당 무게 감소량을 측정하였다.
- [0156] 그 결과는 도 1과 같다.
- [0157] 실시예 1의 경우 98%의 상대밀도를 갖더라도 시간당 0.6 g/m<sup>2</sup>의 식각량으로, 비교예 1 및 비교예 2와 같은 이트리아와 비교하였을 때 플라즈마에 대하여 현저히 적은 식각량을 보이며, 비교예 3 및 비교예 4의 스피넬과 비교하였을 때에는 큰 차이가 없는 식각량을 보인다.
- [0158] 100%의 상대 밀도를 갖는 실시예 2의 경우에는 시간당 0.3 g/m<sup>2</sup>의 식각량으로, 비교예 1 및 비교예 2와 같은 이트리아 뿐만 아니라, 비교예 3 및 비교예 4의 스피넬보다도 현저히 감소된 식각량을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0159] 즉, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO의 복합 소결체는 기존의 내플라즈마성 세라믹으로 사용되는 이트리아 및 스피넬에 비하여 현저히 향상된 플라즈마 내식성을 보이며, 상대 밀도를 비교적 낮게 제조하는 경우에도 기존의 내플라즈마성 세라믹과 유사하거나 현저히 향상된 플라즈마 내식성을 보인다.
- [0161] <실험예 2> 식각 깊이 측정
- [0162] 실험예 1과 동일한 방법으로 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 4의 세라믹에 대하여 플라즈마에 노출시키되, 실험예 1과는 달리 식각 깊이를 측정하였다.
- [0163] 실험예 1과 같은 무게 감소는 세라믹의 비중에 영향을 받을 수 있기에 실험예 2와 같이 식각 깊이를 측정하는 것이 플라즈마 내식성에 대하여 평가하기에 더욱 적합할 수 있다.
- [0165] 이에 대한 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0166] 실시예 1 및 실시예 2는 비교예 1 및 비교예 2와 유사한 수준의 식각 깊이를 나타내었다.
- [0167] 다만 실시예 1 및 실시예 2의 경우 비교예 1 및 비교예 2에 비하여 강도가 2배 이상 높고, 가격은 절반 이하이므로, 실시예 1 및 실시예 2의 활용도가 훨씬 더 높을 것으로 기대된다.
- [0169] <실험예 3> 결정립 크기 비교
- [0170] 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 4에 대한 SEM 이미지를 도 4a 내지 도 4c에 나타내었다.
- [0172] 도 4a 내지 도 4c를 살펴보면, 실시예 2의 결정립 크기는 300 nm 수준인 반면, 비교예 2 및 비교예 4의 경우 수 μm 이상으로 실시예 2의 결정립 크기가 훨씬 작은 것을 확인할 수 있다.
- [0174] 실시예 2의 세라믹의 경우, 비교적 용이하게 결정립 크기가 작게끔 소결이 가능하며, 이와 같이 결정립 크기가 작은 경우, 플라즈마 식각에 의하여 발생하는 발생 입자의 크기가 감소하고, 그 결과 발생 입자들이 펌핑 아웃에 의하여 챔버 밖으로 빠져나가기 용이하므로, 오염입자의 발생을 저감시킬 수 있다.
- [0176] <실험예 4> 표면조도 측정
- [0177] 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 4에 대하여 표면조도(R<sub>q</sub>)가 2 nm 수준이 되도록 폴리싱한 후, 5 mTorr의 진공도 조건에서 CF<sub>4</sub> 40 sccm + O<sub>2</sub> 10 sccm의 기체로 500 W의 플라즈마 및 100 W의 바이어스에 세라믹들을 3시간 동안 노출시켰다.
- [0178] 이에 대하여, 플라즈마 노출 후의 표면조도(R<sub>q</sub>)를 측정하여 도 5a 내지 도 5d에 나타내었다.
- [0180] 비교예 1 및 비교예 3의 경우, 플라즈마 노출 후 각각 9.0 nm 및 10.3 nm 수준의 표면조도를 갖는 반면, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 각각 2.28 nm 및 6.05 nm 수준으로 비교예 1 및 비교예 3에 비하여 훨씬 낮은 표면조도를

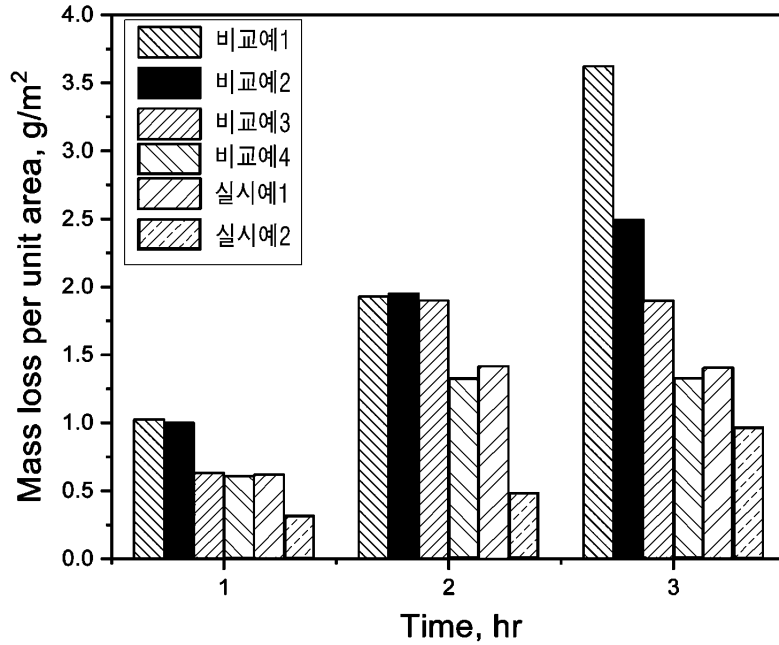
갖는 것으로 확인되었다.

[0181]

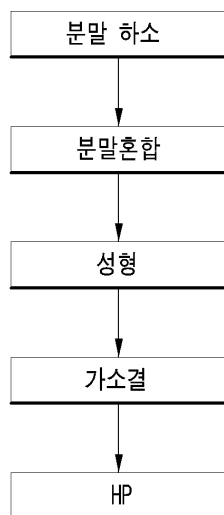
실시에 1 및 실시예 2와 같이 에칭 전후에 표면조도 차이가 크지 않은 경우, 플라즈마 식각에 의하여 발생하는 발생 입자가 펌핑 아웃에 의하여 챔버 밖으로 빠져나가기 용이하므로, 오염입자의 발생을 저감시킬 수 있다.

도면

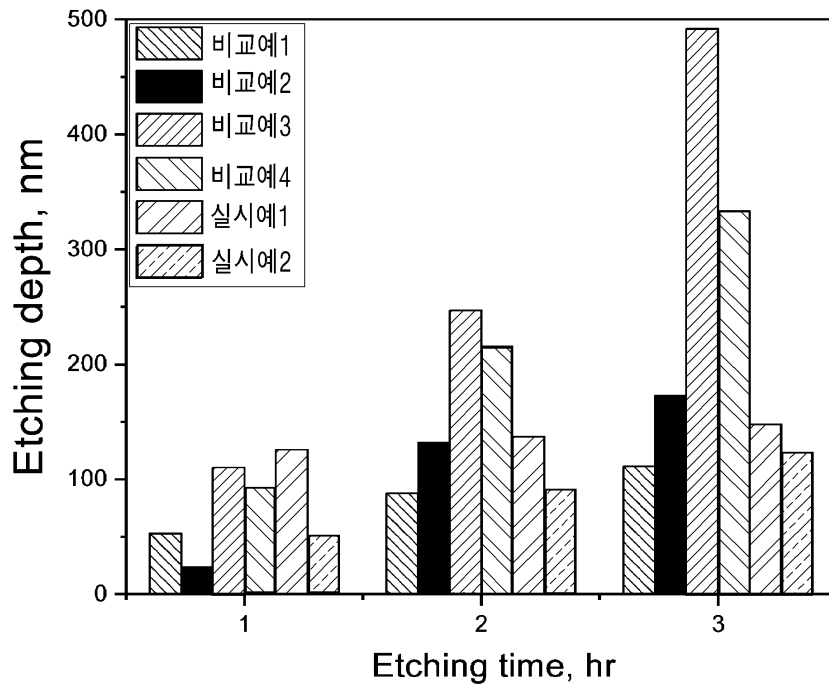
도면1



도면2

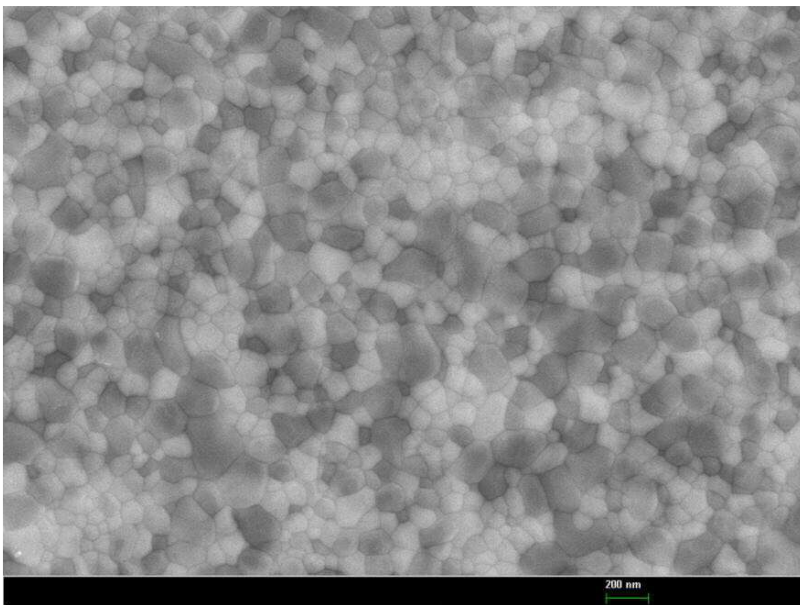


도면3



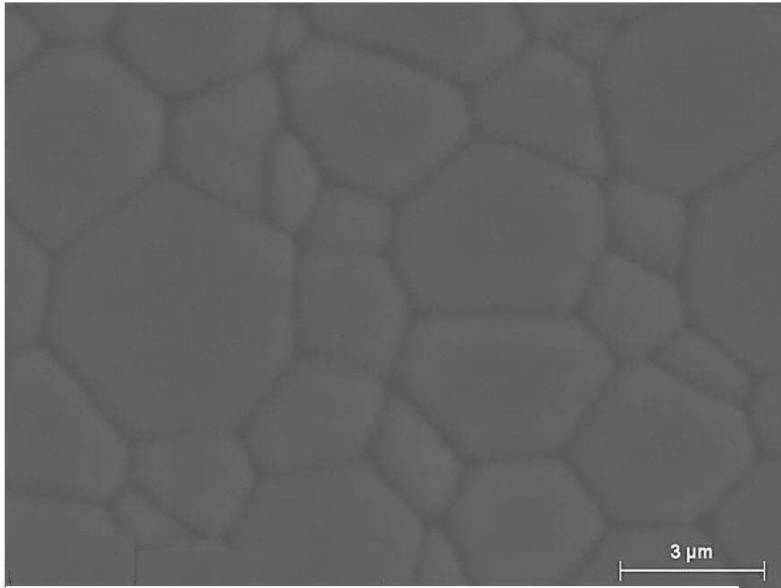
도면4a

실시예 2



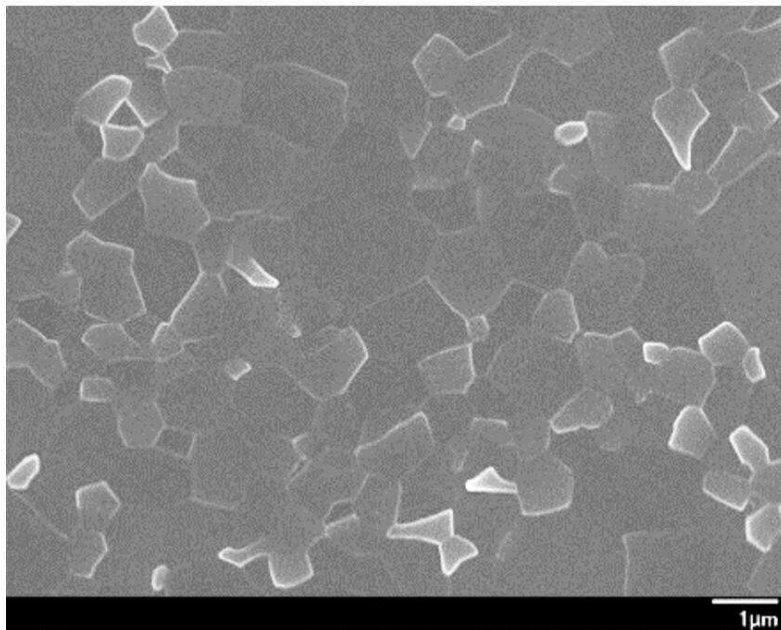
도면4b

비교예 2



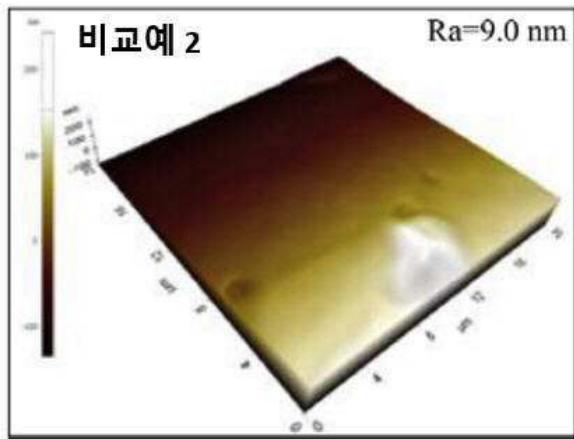
도면4c

비교예 4

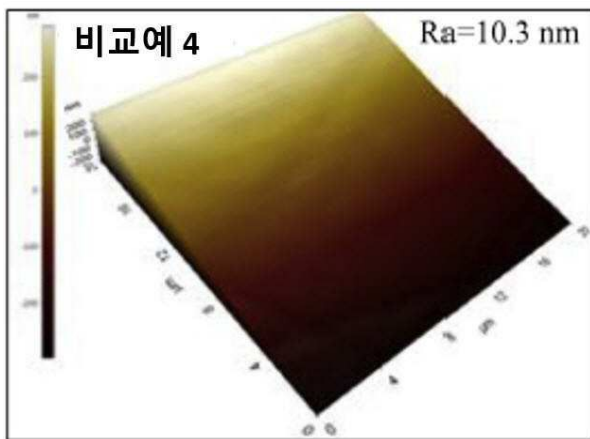




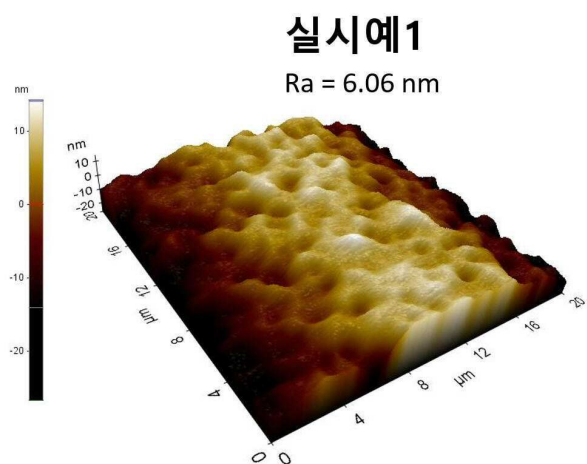
도면5a



도면5b



도면5c





도면5d

## 실시예2

Ra = 2.28 nm

