



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0141479  
 (43) 공개일자 2013년12월26일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C04B 35/581</i> (2006.01) <i>H01L 21/683</i> (2006.01)<br/> <i>C04B 35/04</i> (2006.01) <i>H01L 21/3065</i> (2006.01)<br/> <i>H01L 21/31</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7009043</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년10월11일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년04월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/073768</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/056915<br/>             국제공개일자 2012년05월03일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             JP-P-2010-239000 2010년10월25일 일본(JP)<br/>             (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>엔지케이 인슐레이터 엘티디</b><br/>             일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56<br/>             (467-8530)</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>아이카와 겐이치로</b><br/>             일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸<br/>             2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이<br/> <b>와타나베 모리미치</b><br/>             일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸<br/>             2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>송승필, 강승욱</b></p> |
|--|---|

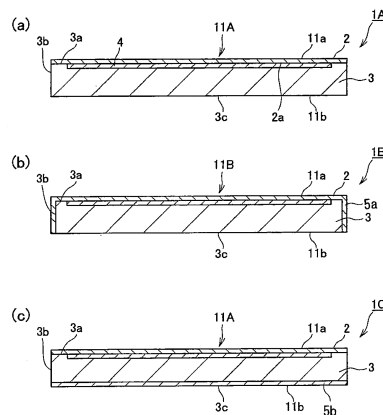
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **정전척**

**(57) 요약**

정전척(1A)은, 반도체를 흡착하는 흡착면(11a)을 갖는 서셉터(11A)와, 이 서셉터내에 매설되어 있는 정전척 전극(4)을 구비한다. 서셉터(11A)가 판형 본체부(3)와, 흡착면(11a)에 면하는 표면 내식층(2)을 구비한다. 표면 내식층(2)이 마그네슘, 알루미늄, 산소 및 질소를 주성분으로 하는 세라믹스 재료로 이루어지고, 이 세라믹스 재료는, CuK α 선을 이용했을 때의 XRD 피크가 적어도  $2\theta=47^\circ \sim 50^\circ$ 에 나타나는 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상으로 한다.

**대표도 - 도5**



(72) 발명자

**진도 아스미**

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

**가즈다 유지**

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

**사토 요스케**

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

**이소다 요시노리**

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

(30) 우선권주장

JP-P-2011-135312 2011년06월17일 일본(JP)

PCT/JP2011/069479 2011년08월29일 세계지적재  
산권기구(WIPO)(WO)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

반도체를 흡착하는 흡착면을 갖는 서셉터와, 이 서셉터내에 매설되어 있는 정전척 전극을 구비하는 정전척으로서,

상기 서셉터는 판형 본체부와, 상기 흡착면에 면하는 표면 내식층을 구비하며, 상기 표면 내식층은 마그네슘, 알루미늄, 산소 및 질소를 주성분으로 하는 세라믹스 재료로 이루어지며, 이 세라믹스 재료는 CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 XRD 피크가 적어도  $2\theta=47^\circ \sim 50^\circ$ 에 나타나는 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상(主相)으로 하는 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 정전척 전극에 고주파 전압을 인가 가능한 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 표면 내식층의 상기 판형 본체부측의 주면 위에 상기 정전척 전극이 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 판형 본체부의 내부에 매설되어 있는 발열체를 구비하는 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 서셉터의 배면에 접합되어 있는 지지부를 구비하는 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 지지부는 상기 세라믹스 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 7**

제5 또는 제6항에 있어서, 상기 지지부의 내측 공간에 수용되어 있고, 상기 정전척 전극에 전기적으로 접속되어 있는 전력 공급 부재를 구비하는 것을 특징으로 하는 정전척.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기  $2\theta$ 는  $47^\circ \sim 49^\circ$ 인 것인 정전척.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹스 재료는, 산화마그네슘에 질화알루미늄이 고용된 MgO-AlN 고용체의 결정상을 부상(副相)으로 하는 것인 정전척.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 MgO-AlN 고용체는, CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 (200)면 및 (220)면의 XRD 피크가 산화마그네슘의 입방정의 피크와 질화알루미늄의 입방정의 피크 사이인  $2\theta=42.9^\circ \sim 44.8^\circ$ ,  $62.3^\circ \sim 65.2^\circ$ 에 나타나는 것인 정전척.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 MgO-AlN 고용체는, CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 (111)면의 XRD 피크가 산화마그네슘의 입방정의 피크와 질화알루미늄의 입방정의 피크 사이인  $2\theta=36.9^\circ \sim 39^\circ$ 에 나타나는 것인 정전척.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹스 재료는 AlN 결정상을 포함하지 않는 것인 정전척.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 판형 본체부는 질화알루미늄, 산화이트륨 또는 산화알루미늄을 주성으로 하는 세라믹스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 정전척.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 반도체를 흡착하여 처리하는 정전척 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 반도체 제조에서의 드라이 프로세스나 플라즈마 코팅 등에 이용되는 반도체 제조 장치에는, 에칭용이나 클리닝 용으로서, 반응성이 높은 F, Cl 등의 할로젠계 플라즈마가 사용된다. 이 때문에, 이와 같은 반도체 제조 장치에 조립되는 부재에는, 높은 내식성이 요구되고, 일반적으로는 알루미늄이나 하스텔로이 등의 고내식 금속이나 세라믹스 부재가 사용된다. 특히 Si 웨이퍼를 지지 고정하는 정전척재나 히터재에는 고내식과 저발진성이 필요하기 때문에, 질화알루미늄, 알루미늄, 사파이어 등의 고내식 세라믹스 부재가 이용되고 있다. 이들의 재료에서는 장기간의 사용에 의해 서서히 부식이 진행되어 발진 원인이 되기 때문에, 한층 더 고내식 재료가 요구되고 있다. 이러한 요구에 응하기 위해, 재료로서 알루미늄 등보다 고내식인 마그네시아나 스피넬(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 이들의 복합재를 이용하는 것이 검토되어 있다(예컨대 특허문헌 1: 일본 특허 제3559426호 공보).

[0003] 반도체 디바이스의 제조 공정에서는, 정전척의 웨이퍼 배치면에 반도체 웨이퍼를 흡착 유지하고, 그 흡착 유지한 반도체 웨이퍼에 가열 처리나 에칭 처리 등의 각종 처리가 실시된다. 정전척은, 웨이퍼 배치면이 형성된 원반 형상의 세라믹스 기체에, 웨이퍼 배치면에 정전기적인 힘을 발생시키기 위한 정전 전극이 매설된 것이며, 필요에 따라 웨이퍼 배치면을 가열하기 위한 히터 전극(저항 발열 소자라고도 함)이 매설되어 있다. 세라믹스 기체는, 알루미늄나 소결체나 질화알루미늄 소결체로 형성된 것 이외에, 정전척이 불소를 포함하는 가스와 접촉하는 환경하에서 사용되는 것을 고려하여 불소에 대한 내식성이 높은 재료, 예컨대 산화이트륨 소결체나 마그네시아 소결체로 형성된 것도 제안되어 있다. 예컨대 특허문헌 2(일본 특허 공개 제2001-308167호 공보)에서는, 마그네시아(MgO)를 주성분으로 하는 세라믹스를 이용한 존슨 라벡형의 정전척이 제안되어 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 통상, 반도체 제조 프로세스는 웨이퍼의 오염 방지를 위해, 할로젠계 가스 등의 부식성이 강한 가스를 장치 클리닝에 이용하고 있다. 또한 웨이퍼 위에 균일하게 성막을 행하기 위해, 웨이퍼 위의 온도 균일성이 요구된다.

[0005] 반도체 제조 장치내에서 Si 웨이퍼를 유지하고 추가로 가온하는 부재로서, 전술한 바와 같이 AlN(질화알루미늄)제의 세라믹 정전척을 갖는 히터가 기존 기술로서 널리 이용되고 있고, 사용 초기에는 양호한 웨이퍼 위 온도 균일성을 나타낼 수 있다. 그러나, 부식성 가스에 의한 클리닝에 의해, AlN이 부식되고, 히터 표면의 형상이나 거칠기가 변화되어 버리는 것에 의해, 사용 기간이 경과함에 따라 온도 분포가 변화되어, 온도 균일성을 유지할 수 없게 되며, 흡착력이 열화된다고 하는 문제가 있었다.

[0006] 본 발명의 과제는, 반도체 처리에 사용하는 정전척에서, 할로젠계 부식성 가스 또는 그 플라즈마 분위기 하에서 사용했을 때, 양호한 온도 균일성을 장기간에 걸쳐 유지할 수 있고, 흡착력의 열화를 방지할 수 있도록 하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 반도체를 흡착하는 흡착면을 갖는 서셉터와, 이 서셉터내에 매설되어 있는 정전척 전극을 구비하는 정전척으로서,

[0008] 서셉터가 판형 본체부와, 흡착면에 면하는 표면 내식층을 구비하며, 표면 내식층이 마그네슘, 알루미늄, 산소

및 질소를 주성분으로 하는 세라믹스 재료로 이루어지며, 이 세라믹스 재료는 CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 XRD 피크가 적어도  $2\theta=47^\circ \sim 50^\circ$  에 나타나는 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상(主相)으로 한다.

[0009] 본 발명의 세라믹스 재료는, 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상으로 하고 있지만, 질화알루미늄과 비교하여, 할로겐계 가스 등의 부식성이 강한 가스에 대한 내식성이 우수하다. 이 세라믹스 재료에 의해 서셉터의 표면 내식층을 형성하면, 부식 환경하에서 길게 사용되어도, 부식에 의한 표면 상태의 변화를 발생시키기 어렵고, 이 결과로서 양호한 웨이퍼 위 온도 균일성 및 흡착력을 장기간에 걸쳐 발현하는 것이 가능해졌다.

[0010] 또한, 판형 본체부를 상기 세라믹스 재료와 별도의 열전도성이 보다 높은 재질로 형성하는 것이 가능하고, 이에 의해 서셉터의 평면 방향의 열전도를 촉진함으로써, 웨이퍼 위 온도 균일성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0011] 도 1은 실험예 1의 XRD 해석 차트이다.
- 도 2는 실험예 1, 4의 EPMA 원소 맵핑상(像)이다.
- 도 3은 실험예 7의 XRD 해석 차트이다.
- 도 4는 실험예 10의 XRD 해석 차트이다.
- 도 5의 (a), (b) 및 (c)는, 각각 본 발명의 실시형태에 따른 정전척(1A, 1B, 1C)을 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 6의 (a), (b) 및 (c)는, 각각 본 발명의 실시형태에 따른 정전척(1D, 1E, 1F)을 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 실시형태에 따른 정전척(1G)을 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 8의 (a), (b), (c), (d)는, 정전척의 적합한 제조 프로세스를 설명하기 위한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0012] 이하, 본 발명에서 이용하는 신규인 세라믹스 재료를 설명하고, 이어서 정전척의 구성을 설명한다.
- [0013] [세라믹스 재료]
- [0014] 본 발명자 등은, 산화마그네슘과 알루미늄과 질화알루미늄과의 혼합 분말을 성형 후 핫 프레스 소성함으로써 얻어지는 세라믹스 재료의 내식성을 예의 검토한 바, 특정 위치에 XRD 피크를 갖는 마그네슘-알루미늄 산질화물을 주상으로 하는 세라믹스 재료가 매우 높은 내식성을 나타내는 것을 발견하였다.
- [0015] 즉, 본 발명의 세라믹스 재료는, 마그네슘, 알루미늄, 산소 및 질소를 주성분으로 하는 세라믹스 재료로서, CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 XRD 피크가 적어도  $2\theta=47^\circ \sim 50^\circ$  에 나타나는 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상으로 하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 세라믹스 재료는, 내식성이 스피넬과 동등하거나 그것보다 높다. 이 때문에, 본 발명의 서셉터는, 반도체 제조 프로세스에서 사용되는 반응성이 높은 F, Cl 등의 할로겐계 플라즈마에 장기간 견딜 수 있어, 이 재료로부터의 발진량을 저감시킬 수 있다. 또한 부식 환경하에서 길게 사용되어도, 부식에 의한 표면 상태의 변화를 발생시키기 어렵고, 이 결과로서 양호한 웨이퍼 위 온도 균일성을 장기간에 걸쳐 발현한다.
- [0017] 본 발명의 세라믹스 재료는, 마그네슘, 알루미늄, 산소 및 질소를 주성분으로 하고, CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 XRD 피크가 적어도  $2\theta=47^\circ \sim 50^\circ$  에 나타나는 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상으로 하는 것이다. 이 마그네슘-알루미늄 산질화물은, 할로겐계 플라즈마에 대한 내식성이 스피넬과 동등하거나 그것보다 높기 때문에, 이 산질화물을 주상으로 하는 본 발명의 세라믹스 재료도 내식성이 높아졌다고 생각된다. 또한, 이 마그네슘-알루미늄 산질화물은, 스피넬과 동등한 내식성을 가지면서 스피넬보다 선열팽창 계수가 낮은 것으로 할 수도 있다.
- [0018] 본 발명의 세라믹스 재료는, 산화마그네슘에 질화알루미늄이 고용(固溶)된 MgO-AlN 고용체의 결정상(結晶相)을 부상(副相)으로서 포함하고 있어도 좋다. 이 MgO-AlN 고용체도 내식성이 높기 때문에, 부상으로서 포함되어 있어도 문제없다. 이 MgO-AlN 고용체는, CuK $\alpha$  선을 이용했을 때의 (200)면 및 (220)면의 XRD 피크가 산화마그네슘의 입방정의 피크와 질화알루미늄의 입방정의 피크 사이인  $2\theta=42.9^\circ \sim 44.8^\circ$ ,  $62.3^\circ \sim 65.2^\circ$  에 나타나는 것으로 하여도 좋고, 또한 (111)면의 XRD 피크가 산화마그네슘의 입방정의 피크와 질화알루미늄의 입방정의 피크

사이인  $2\theta=36.9^\circ \sim 39^\circ$  에 나타나는 것으로 하여도 좋다. (111)면의 피크가 다른 결정상의 피크와의 판별을 행하기 어려운 경우가 있기 때문에, (200)면 및 (220)면의 XRD 피크만 상기 범위에 나타나는 것으로 하여도 좋다. 마찬가지로, (200)면 또는 (220)면의 피크도 다른 결정상의 피크와의 판별을 행하기 어려운 경우가 있다.

[0019] 본 발명의 세라믹스 재료는, 스피넬과 동등하거나 그것보다 높은 내식성을 얻기 위해서는, 부상으로서 AlN 결정상을 포함하면 내식성이 저하되는 경향이 있기 때문에, AlN 결정상은 적은 것이 바람직하고, 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다. 또한, 스피넬은 알루미늄이나 AlN 결정보다 내식성이 높기 때문에, 소량을 함유하여도 좋다. 단 스피넬은, 본 발명의 마그네슘-알루미늄 산질화물상, 및 MgO-AlN 고용체보다 내식성이 뒤떨어지기 때문에, 보다 적은 것이 바람직하다. 한편, 스피넬과 동등한 내식성을 가지면서 선열팽창 계수를 낮게 하기 위해서는, 스피넬이나 AlN 결정상을 소량 함유하고 있어도 좋다.

[0020] 본 발명의 세라믹스 재료는, 스피넬과 동등하거나 그것보다 높은 내식성을 얻기 위해서는, 원료 분말 중 마그네슘/알루미늄의 몰비가 0.20 이상 2 이하인 것이 바람직하지만, 마그네슘/알루미늄의 몰비가 0.75 이상 2 이하인 것이 보다 바람직하다. 마그네슘/알루미늄의 몰비가 0.20 미만이면 질화알루미늄, 스피넬, 산화알루미늄 중 어느 하나의 생성량이 많아져, 고내식인 특징을 잃어버리는 것이 염려된다. 마그네슘/알루미늄의 몰비가 2를 초과하면 MgO-AlN 고용체가 주상이 되기 쉽다. 한편, 스피넬과 동등한 내식성을 가지면서 선열팽창 계수를 낮게 하기 위해서는, 원료 분말 중 마그네슘/알루미늄의 몰비가 0.05 이상 1.5 이하인 것이 바람직하지만, 마그네슘/알루미늄의 몰비가 0.1 이상 1 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0021] 본 발명의 세라믹스 재료에서, 개기공률은 5% 이하인 것이 바람직하다. 여기서는, 개기공률은, 순수를 매체로 한 아르키메데스법에 의해 측정된 값으로 한다. 개기공률이 5%를 초과하면, 강도가 저하될 우려나 재료 자신이 탈립(脫粒)에 의해 발진하기 쉬워질 우려가 있고, 재료 가공시 등에서 기공내에 발진 성분이 더 모이기 쉽기 때문에 바람직하지 않다. 또한 개기공률은, 될 수 있는 한 재료에 가까울수록 바람직하다. 이 때문에, 특별히 하한값은 존재하지 않는다.

[0022] 본 발명의 세라믹스 재료에서, 주상을 이루는 마그네슘-알루미늄 산질화물의  $40^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 선열팽창 계수는, 6 ppm/K $\sim$ 7 ppm/K이다. 그래서, 부상 성분의 MgO-AlN 고용체(12 ppm/K $\sim$ 14 ppm/K)나, 스피넬(8 ppm/K $\sim$ 9 ppm/K), 질화알루미늄(5 ppm/K $\sim$ 6 ppm/K)의 비율을 바꾸는 것에 의해, 고내식성을 유지한 채, 선열팽창 계수를 5.5 ppm/K $\sim$ 10 ppm/K로 제어할 수 있다. 단, 스피넬이나 질화알루미늄은, 마그네슘-알루미늄 산질화물이나 MgO-AlN 고용체보다 내식성이 낮기 때문에, 보다 적은 것이 바람직하다. 이러한 열팽창의 조정에 의해, 산화알루미늄, 산화이트륨 및 질화알루미늄 등, 반도체 제조 장치 부재로서 이용되고 있는 재료와의 열팽창을 맞추거나, 또는 열팽창차를 작게 할 수 있다. 이에 의해, 본 발명의 세라믹스 재료와 종래 재료와의 적층이나 접합이 가능해진다. 이렇게 하면, 표면(제1 구조체)만을 본 발명이 높은 내식성을 갖는 세라믹스 재료로 하고, 하부(제2 구조체)의 기재(基材)에 종래 재료를 사용할 수 있다. 특히, 일체 소결에서 이러한 적층 구조 및 열팽창 조정은 유효하게 된다. 그 중에서도, 제2 구조체의 기재에 질화알루미늄을 주체로 한 재료를 이용함으로써, 고열전도를 유지할 수 있어, 고내식인 세라믹스 재료의 표면 온도를 균일하게 유지하기 쉬워진다. 이러한 구성은, 특히 히터 내장형의 반도체 제조 장치에서 유효하다.

[0023] 본 발명의 세라믹스 재료는, 전술한 세라믹스 재료를 이용한 제1 구조체와, 질화알루미늄, 산화이트륨 및 산화알루미늄 중 적어도 1종을 주상으로 하는 제2 구조체를 갖는 적층체에 이용하는 것으로 하여도 좋다. 또한 이 제1 구조체와 제2 구조체가 적층 또는 접합된 구조를 갖는 것으로 하여도 좋다. 이렇게 하면, 내식성이 높은 제1 구조체와, 제1 구조체와 상이한 특성(예컨대, 전열성이나 기계적 강도 등)을 갖는 제2 구조체에 의해, 내식성에 추가로 다른 특성을 보다 높일 수 있다. 여기서, 제1 구조체는, 상기 세라믹스 재료에 의해 형성된 박막이나 판형체, 층형체로 하여도 좋다. 또한 제2 구조체는 산화알루미늄, 산화이트륨 및 산화알루미늄을 주상으로 하는 박막이나 판형체, 층형체로 하여도 좋다. 또한 접합은 어떠한 형태로 행해진 것이어도 좋고, 예컨대 소결에 의해 접합되어 있어도 좋으며, 접착제에 의해 접합되어 있어도 좋다.

[0024] 이 때, 제1 구조체와 제2 구조체가 중간층을 통해 접합되어 있어도 좋다. 이렇게 하면, 중간층에 의해, 예컨대 열팽창률의 차이에 의한 제1 구조체와 제2 구조체의 박리 등을 보다 억제할 수 있다. 이 중간층은, 제1 구조체와 제2 구조체의 중간 성질을 갖는 층으로 하여도 좋다. 이 중간층은, 예컨대 제1 구조체의 주상과 제2 구조체의 주상을 혼합한 층으로 하여도 좋다. 또한, 이 중간층은 함유하는 성분, 또는 성분비가 상이한 복수의 층을 포함하는 것으로 하여도 좋다. 이렇게 하면, 경사 재료적인 특성으로 할 수 있다.

[0025] 또한, 제1 구조체와 제2 구조체의 선열팽창 계수차가 0.3 ppm/K 이하이고, 제1 구조체와 제2 구조체가 직접 접합되어 있어도 좋다. 이렇게 하면, 제1 구조체와 제2 구조체의 선열팽창 계수차가 작기 때문에, 양 구조체를 고

온으로 접합(예컨대, 소결에 의한 접합)했을 때나 이 적층체의 고온-저온에서의 사용을 반복했을 때에 크랙이나 박리가 생길 우려가 없다.

[0026] [세라믹스 재료의 제조]

[0027] 본 발명의 세라믹스 재료는, 산화마그네슘과 알루미늄과 질화알루미늄과의 혼합 분말을, 성형 후 소성함으로써 제조할 수 있다. 예컨대 스피넬과 동등하거나 그것보다 높은 내식성을 얻기 위해서는, 산화마그네슘을 15 질량% 이상 66.2 질량% 이하, 알루미늄을 63 질량% 이하, 질화알루미늄을 57.7 질량% 이하가 되도록 혼합한 분말을 성형 후 소성하여도 좋다. 더 나아가서는 산화마그네슘을 37 질량% 이상 66.2 질량% 이하, 알루미늄을 63 질량% 이하, 질화알루미늄을 57.7 질량% 이하가 되도록 혼합한 분말을 성형 후 소성하여도 좋다. 한편 스피넬과 동등한 내식성을 가지면서 선열팽창 계수를 낮추고 온도 균일성을 높이기 위해서는, 산화마그네슘을 5 질량% 이상 60 질량% 이하, 알루미늄을 60 질량% 이하, 질화알루미늄을 90 질량% 이하가 되도록 혼합한 분말을 성형 후 소성하여도 좋다. 또한 소성 온도는 1750℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 소성 온도가 1750℃ 미만에서는, 목적으로 하는 마그네슘-알루미늄 산질화물이 얻어지지 않을 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한 소성 온도의 상한은, 특별히 한정되지는 않지만, 예컨대 1850℃나 1900℃로 하여도 좋다. 또한, 소성은 핫 프레스 소성을 채용하는 것이 바람직하고, 핫 프레스 소성시의 프레스 압력은 50 kgf/cm<sup>2</sup>~300 kgf/cm<sup>2</sup>로 설정하는 것이 바람직하다. 소성시의 분위기는, 산화물 원료의 소성에 영향을 미치지 않는 분위기인 것이 바람직하고, 예컨대 질소 분위기나 아르곤 분위기, 헬륨 분위기 등의 불활성 분위기인 것이 바람직하다. 성형시의 압력은, 특별히 제한되는 것이 아니라, 형상을 유지할 수 있는 압력으로 적절하게 설정하면 좋다.

[0028] [정전척]

[0029] 도 5~도 7을 적절하게 참조하면서, 본 발명의 정전척을 설명한다.

[0030] 도 5의 (a)의 정전척(1A)에서는, 서셉터(11A)는, 판형 본체부(3)와 유전체층(2)으로 이루어진다. 본 예에서는, 판형 본체부(3)의 배면(3c)이 서셉터(11A)의 배면(11b)을 이루고 있다. 판형 본체부의 상면(3a)측에는 유전체층(2)이 설치되어 있고, 유전체층(2)의 상면이 흡착면(11a)을 이루고 있다. 본 예에서는, 유전체층(2)의 판형 본체부측의 주면(主面)(2a) 위에 정전척 전극(4)이 형성되어 있다. 본 예에서, 판형 본체부(3)의 측면(3b), 배면(3c)은 내식층에 의해 피복되어 있지 않다.

[0031] 본 예에서는, 유전체층(2)이 표면 내식층을 이루고 있고, 이것을 본 발명의 상기 세라믹스 재료에 의해 형성한다.

[0032] 흡착면(11a)은 전체면에 걸쳐 평탄할 필요는 없고, 요철 가공을 행하거나, 기관의 크기에 맞춘 홈을 형성하거나, 퍼지 가스용 홈을 형성하여도 좋다.

[0033] 도 5의 (b)의 정전척(1B)에서, 서셉터(11B)는 판형 본체부(3)와 유전체층(2)으로 이루어진다. 본 예에서는, 판형 본체부(3)의 배면(3c)이 서셉터(11B)의 배면(11b)을 이루고 있다. 판형 본체부의 상면(3a)측에는 유전체층(2)이 설치되어 있고, 유전체층(2)의 상면이 흡착면(11a)을 이루고 있다. 본 예에서는, 판형 본체부의 측면(3b)을 피복하는 측면 내식층(5a)이 더 설치되어 있다.

[0034] 본 예에서는, 유전체층(2)이 표면 내식층을 이루고 있고, 이것을 본 발명의 상기 세라믹스 재료에 의해 형성한다. 측면 내식층(5a)도 본 발명의 상기 세라믹스 재료에 의해 형성한다. 서셉터 측면이 부식되면, 파티클의 원인이 될 뿐만 아니라, 측면으로부터의 열방사 특성이 변화함으로써 웨이퍼 위 온도 균일성에도 악영향이 있다. 본 실시형태에서는, 웨이퍼측뿐만 아니라, 측면에서의 부식도 억제할 수 있다.

[0035] 도 5의 (c)의 정전척(1C)에서, 서셉터(11C)는, 판형 본체부(3)와 유전체층(2)으로 이루어진다. 본 예에서는, 판형 본체부(3)의 배면(3c)이 서셉터(11C)의 배면(11b)을 이루고 있다. 판형 본체부의 상면(3a)측에는 유전체층(2)이 설치되어 있고, 유전체층(2)의 상면이 흡착면(11a)을 이루고 있다. 본 예에서는, 판형 본체부의 배면(3c)을 피복하는 배면 피복층(5b)이 더 설치되어 있다. 본 예에서는, 유전체층(2)이 표면 피복층을 이루고 있고, 이것을 본 발명의 상기 세라믹스 재료에 의해 형성한다. 배면 피복층(5b)도 본 발명의 상기 세라믹스 재료에 의해 형성한다.

[0036] 판형 본체부의 재질로서, 열전도율이 상기 세라믹스 재료보다 높은 재료를 사용한 경우에는, 판형 본체부 전체의 열전도에 의해 웨이퍼 위 온도 균일성은 향상된다. 그러나, 이 경우에는, 판형 본체부(3)의 배면(3c)측으로부터의 방열량이 커지기 때문에, 불균등한 열방사에 의해 웨이퍼 위 온도 균일성이 오히려 열화될 가능성이 있다. 본 실시형태에서는, 판형 본체부의 배면측에 상기 세라믹스 재료로 이루어지는 배면 피복층을 설치하고

기 때문에, 배면측의 내식을 도모할 수 있을 뿐만 아니라, 서셉터 배면측으로부터의 열방사를 전체적으로 억제하여, 웨이퍼 위 온도 균일성을 한층 더 개선시킬 수 있다.

- [0037] 도 6의 (a)에 도시하는 정전척(1D)은, 도 5의 (a)의 정전척(1A)과 같은 것이지만, 단 서셉터(11D)의 관형 본체부(3) 내에 저항 발열체(6)가 매설되어 있다.
- [0038] 도 6의 (b)에 도시하는 정전척(1E)은, 도 5의 (b)의 정전척(1B)과 같은 것이지만, 단 서셉터(11E)의 관형 본체부(3) 내에 저항 발열체(6)가 매설되어 있다.
- [0039] 도 6의 (c)에 도시하는 정전척(1F)은, 도 5의 (c)의 정전척(1C)과 같은 것이지만, 단 서셉터(11F)의 관형 본체부(3) 내에 저항 발열체(6)가 매설되어 있다.
- [0040] 발열체는, 서셉터내에 매설되어 있는 것이 바람직하지만, 서셉터에 부착되어 있어도 좋다. 또한 발열체는, 서셉터로부터 떨어진 위치에 설치된 적외선 가열 소자와 같은 외부 발열체로서 좋다.
- [0041] 또한, 도 7에 도시하는 바와 같이 지지부를 설치할 수도 있다. 즉 서셉터(1A)의 하면(배면)(3c)에 지지부(9)가 접합되어 있다. 본 예에서는 지지부는 관형상이며, 지지부(9) 내에 전력 공급 부재(10)가 수용되어 있다. 전력 공급 부재는, 급전 단자(8)를 통해 정전척 전극(4)에 접속되어 있다.
- [0042] 지지부는, 바람직하게는 도중에 단차를 갖고 있고, 단차를 경계로 하여 서셉터측이 대직경부(9b), 반대측이 소직경부(9a)로 되어 있다. 대직경부(9b)의 단부에는 플랜지(9c)가 형성되어 있다. 그리고, 지지부는 서셉터와 중심축이 동축이 되도록, 대직경부의 단부가 서셉터의 배면에 접합되어 있다.
- [0043] 서셉터는 관 형상이며, 바람직하게는 대략 원반 형상이다. 서셉터의 크기는, 특별히 한정되지는 않지만, 예컨대 직경 280 mm~380 mm, 두께 8 mm~20 mm이다.
- [0044] 또한, 지지부를 설치하는 경우에는, 서셉터와 지지부와의 접합 부분의 외경은, 직경으로서 예컨대 40 mm~120 mm이다.
- [0045] 전술한 예에서는, 유전체층이 일층의 표면 내식층으로 이루어진다. 그러나, 유전체층이, 표면 내식층과 일층 이상의 중간층으로 이루어져 있어도 좋고, 이 경우에는 유전체층과 관형 본체부의 접촉력을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0046] 본 실시형태의 정전척의 사용예에 대해서 이하에 간단히 설명한다. 이 정전척의 흡착면에 웨이퍼를 배치하고, 전극(4)의 급전 단자를 통해 전극(4)에 직류 고전압을 인가함으로써 정전기적인 힘을 발생시키며, 그것에 의해 웨이퍼를 흡착면에 흡착한다. 또한, 저항 발열체의 급전 단자에 히터 전원을 접속하고, 공급하는 전력을 제어함으로써 웨이퍼를 원하는 온도로 조절한다. 이 상태로, 웨이퍼에 플라즈마 CVD 성막을 실시하거나, 플라즈마 에칭을 실시한다.
- [0047] [발열체 및 정전척 전극]
- [0048] 발열체, 정전척 전극은, 예컨대 선형상의 도체를 굴곡시켜, 권취체로 가공한 것을 사용할 수 있다. 발열체의 선 직경은 0.3 mm~0.5 mm 정도이고, 코일 형상의 경우에는 권취 직경은 2 mm~4 mm 정도이며, 피치는 1 mm~7 mm 정도이다. 여기서 「권취 직경」이란, 코일의 내경을 의미한다.
- [0049] 발열체, 정전척 전극의 형상으로서, 코일 형상 이외에도, 리본형, 메시형, 코일 스프링형, 시트형, 막형, 인쇄 전극 등의 여러 가지의 형태를 채용할 수도 있다. 또한, 리프트핀 등이나 퍼지 가스용에 형성된 관통 구멍에 인접하는 부분에서는, 발열체(12)를 우회시키는 등, 필요에 따라 패턴을 변형시키는 것이 바람직하다.
- [0050] 발열체, 정전척 전극의 재료로서는, 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 텅스텐/몰리브덴 화합물 등의 고용점 도전 재료를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0051] 또한, 텅스텐, 니오븀, 몰리브덴, 이들의 합금, 텅스텐/몰리브덴 화합물, 텅스텐카바이드 등의 고용점 도전성 재료 분말을 포함하는 인쇄 페이스트에 알루미늄 분말을 혼합하여, 서멧으로 할 수 있다.
- [0052] [관형 본체부의 재질]
- [0053] 상기 세라믹스 재료에서, 주상을 이루는 마그네슘-알루미늄 산질화물의 40℃~1000℃의 열팽창 계수는 6 ppm/K~7 ppm/K이다. 그래서, 부상 성분의 MgO-AlN 고용체(12 ppm/K~14 ppm/K)나, 스피넬(8 ppm/K~9 ppm/K), 질화알루미늄(5 ppm/K~6 ppm/K)의 비율을 바꾸는 것에 의해, 고내식성을 유지한 채로, 선열팽창 계수를 5.5 ppm/K~10 ppm/K로 제어할 수 있다. 단, 스피넬이나 질화알루미늄은, 마그네슘-알루미늄 산질화물이나 MgO-AlN 고용

체보다 내식성이 낮기 때문에, 보다 적은 것이 바람직하다. 이러한 열팽창의 조정에 의해, 산화알루미늄, 산화이트륨 및 질화알루미늄 등, 반도체 제조 장치 부재로서 이용되고 있는 재료와의 열팽창차를 작게 할 수 있다. 이에 의해, 본 발명의 세라믹스 재료와 종래 재료의 적층이나 접합이 가능해진다.

- [0054] 구체적으로는, 서셉터부의 재질은 산화알루미늄, 산화이트륨, 질화알루미늄, 산화규소를 예시할 수 있고, 산화알루미늄, 산화이트륨, 질화알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0055] 특히, 질화알루미늄을 주상으로 하는 재질에 의해 판형 본체부를 형성함으로써, 고열전도를 유지할 수 있고, 고내식인 상기 세라믹스 재료의 표면 온도를 균일하게 유지하기 쉬워진다.
- [0056] 적합한 실시형태에서는, 표면 내식층과 판형 본체부의 선열팽창 계수차가 0.3 ppm/K 이하이다. 이 경우에는 표면 내식층과 판형 본체부를 고온으로 접합(예컨대, 일체 소결에 의해 접합)했을 때나 이 적층체의 고온-저온에서의 사용을 반복했을 때에, 크랙이나 박리가 생길 우려가 없다.
- [0057] 판형 본체부와 각 내식층, 배면 피복층은 중간층을 통해 접합되어 있어도 좋다. 이렇게 하면, 예컨대 열팽창률의 차이에 의한 내식층, 배면 피복층의 박리를, 한층 더 억제할 수 있다. 이 중간층은 내식층, 배면 피복층과 판형 본체부의 중간 성질을 갖는 층으로 한다.
- [0058] 구체적으로는, 중간층은, 상기 세라믹스 재료와, 판형 본체부의 재료의 혼합물을 소결한 복합 세라믹스여도 좋다.
- [0059] 또한, 중간층을 복수층 형성할 수 있어, 각 중간층의 조성을 서로 상이하게 하는 것에 의해, 경사 재료층을 형성할 수 있다.
- [0060] [지지부의 재질]
- [0061] 지지부(3)(소위 샤프트)의 재질은 반드시 한정은 되지 않고, 이하를 예시할 수 있다.
- [0062] 질화알루미늄, 알루미늄, 스피넬, 산화마그네슘
- [0063] 바람직하게는, 지지부(3)의 재질도 상기 세라믹스 재료로 한다. 단, 이 경우에도, 서셉터를 형성하는 상기 세라믹스 재료와, 지지부를 형성하는 상기 세라믹스 재료는, 동일 조성일 필요는 없고, 상기 범위에서 서로 상이한 조성이면 좋다.
- [0064] 본 발명자 등은, 설계 온도로부터 벗어나면 온도 균일성이 악화되는 원인에 대해서 고찰한 결과, 고온에서는 3종의 열전도의 형태 중 방사열 전도에 의한 방열의 기여가 커지기 때문이라고 생각했다. 예컨대 서셉터의 중심부에 지지부가 접합되어 있기 때문에, 저온에서 지배적인 고체열 전도가 크게 기여하여, 저온에서는 서셉터 중심부로부터의 열의 배출이 크고, 중심부의 온도는 높아지지 않는다. 그러나, 고온에서는 방사열 전도의 기여가 상대적으로 크고, 서셉터의 중앙 부근과 비교해서 지지부가 없는 외주부 근방이 방사에 의해 열이 배출되기 쉽기 때문에, 외주부의 방사에 의한 방열이 상대적으로 커져, 외주부의 온도가 중심부와 비교하여 낮아지고, 고온에서 온도 균일성이 악화된다고 생각하였다. 이 때문에, 지지부를 상기 세라믹스 재료로 형성하면, 질화알루미늄 등에 비해 열전도성이 낮기 때문에, 넓은 범위의 작동 온도에서 양호한 온도 균일성이 얻어지기 쉽다.
- [0065] [정전척의 제조]
- [0066] 본 발명의 정전척의 제법은 한정되는 것이 아니지만, 적합한 제법에 대해서, 도 8을 참조하면서 설명한다.
- [0067] (a) 전술한 제법에 따라, 산화마그네슘과 알루미늄과 질화알루미늄과의 혼합 분말을 소성함으로써, 치밀한 소결체를 제작한다. 즉, 전술한 바와 같은 조합 분말을 일축 가압 성형하고, 판형의 성형체를 제작한다. 이 성형체를 핫 프레스 소성함으로써, 유전체층용 세라믹 소결체(2A)를 얻는다.
- [0068] (b) 이어서, 도 8의 (a)에 도시하는 바와 같이, 소결체(2A)의 한 면(2a)을 연마 가공하여, 평탄면을 얻는다. 후술하는 공정에서는, 판형 본체부용 소결체를 제조할 때의 소성 온도가, 유전체층용 소결체의 소성 온도에 비해, 같은 정도 또는 저온이기 때문에, 공정 (b)에서 연마한 면의 표면 평탄도가 거의 그대로 유지된다고 생각된다. 이 때문에, 소결체 중 전극을 형성하는 주면(2a)의 표면 평탄도는, 최종적으로 웨이퍼 흡착면으로부터 평판 전극까지의 두께의 변동인 두께 변동도에 크게 관여하는 파라미터이다. 그리고 두께 변동도를 100  $\mu\text{m}$  이하로 하기 위해서는, 공정 (b)의 단계에서 연마한 면(2a)의 표면 평탄도를 10  $\mu\text{m}$  이하로 하는 것이 바람직하고, 5  $\mu\text{m}$  이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0069] (c) 이어서, 도 8의 (b)에 도시하는 바와 같이, 소결체(2A)의 연마면(2a)에 정전척 전극(4)을 형성한다.

- [0070] 예컨대, 전극이나 저항 발열체는, 소결체 표면에 스크린 인쇄법 등에 의해, 인쇄함으로써 형성할 수 있다. 이 경우, 텅스텐, 니오븀, 몰리브덴, 이들의 합금, 텅스텐카바이드 등의 고용점 도전성 재료 분말을 포함하는 인쇄 페이스트에 알루미늄 분말을 혼합하는 것이 바람직하다. 이것에 의하면, 전극이나 저항 발열체와 기체와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또한 전극은 소결체 위에 메시형의 고용점 도전성 재료의 벌크체(철망)나, 다수의 구멍이 형성된 고용점 도전성 재료의 벌크체(펀칭 메탈) 등을 배치함으로써 형성할 수 있다. 또한 저항 발열체는, 소결체 위에 코일형 선형상의 고용점 도전성 재료의 벌크체나, 메시형의 고용점 도전성 재료의 벌크체(철망)를 배치하는 것에 의해서도 형성할 수 있다.
- [0071] (d) 도 8의 (c)에 도시하는 바와 같이, 소결체 중 전극 페이스트를 인쇄한 주면(2a) 위에, 질화알루미늄 등의 세라믹스를 주성분으로 하는 원료 분말을 성형하여, 질화알루미늄 성형체(14)로 한다. 그리고, 축방향으로 가압하면서, 질소 가스나 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기 내에서, 소결한다.
- [0072] 질화알루미늄의 경우에는, 질소 가스나 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기 내에서, 1400℃~2000℃에서 소결하는 것이 바람직하다. 소성 온도가 1400℃ 미만인 경우, 치밀화하기 어려워져 버린다. 소성 온도가 2000℃를 초과하면, 체적 저항이 저하되어 버린다. 보다 바람직한 온도는 1600℃~2000℃이고, 얻어지는 기체의 특성을 보다 안정화시킬 수 있다. 또한 최고 온도까지는, 승온 속도 200℃/시간 이하로 승온하는 것이 바람직하다. 또한, 최고 온도에서는 1~10 시간 유지하는 것이 바람직하다. 소성 방법은 한정되지 않지만, 핫 프레스법을 이용하는 것이 바람직하다. 치밀한 질화알루미늄 소결체로 할 수 있고, 얻어지는 질화알루미늄 소결체의 체적 저항률을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다. 이 경우 가하는 압력은, 10 MPa~30 MPa가 바람직하다. 기체로서 보다 치밀한 소결체를 얻을 수 있기 때문이다. 예컨대 형성된 성형체에, 프레스 압력 20 MPa, 최고 온도 1830℃에서 2시간 유지하는 것에 의해 소성한다.
- [0073] (e) 이어서, 도 8의 (d)에 도시하는 바와 같이, 소결체(2A) 중 질화알루미늄 분말 소결체(3)와는 반대측의 주면(12)을 연마하여 웨이퍼 흡착면(1a)으로 한다. 이에 의해, 이 웨이퍼 흡착면으로부터 전극(4)까지의 두께의 변동을 나타내는 두께 변동도가 100 μm 이하의 서셉터를 얻을 수 있다.
- [0074] 즉 전극(4)은 질화알루미늄 소결체의 소성 온도에서 주름이 발생하는 경우가 없기 때문에, 웨이퍼 흡착면으로부터 그 평판 전극까지의 두께 변동을 작게 억제할 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 서셉터의 관형 본체부(3)의 배면 중앙에 평판 전극에 이르는 삽입 관통 구멍을 형성하고, 그 삽입 관통 구멍에 원통형의 단자(8)(도 7 참조)를 부착하여, 이 단자를 통해 평판 전극에 전압을 인가할 수 있도록 한다.
- [0075] [할로젠계 부식성 가스]
- [0076] 본 발명의 서셉터는, 할로젠계 부식성 가스 및 그 플라즈마에 대한 내식성이 우수하지만, 특히 이하의 할로젠계 부식성 가스 또는 그 혼합물 또는 이들 플라즈마에 대한 내식성이 특히 우수하다.
- [0077]  $NF_3$ ,  $CF_4$ ,  $ClF_3$ ,  $Cl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $HBr$
- [0078] 실시예
- [0079] [세라믹스 재료의 제조와 평가]
- [0080] 이하에, 본 발명의 적합한 적용예에 대해서 설명한다. MgO 원료,  $Al_2O_3$  원료 및 AlN 원료는, 순도 99.9 질량% 이상, 평균 입경 1 μm 이하의 시판품을 사용하였다. 여기서, AlN 원료에 대해서는 1% 정도의 산소의 함유는 불가피하기 때문에, 산소를 불순물 원소로부터 제외한 순도이다. 또한 MgO 원료는, 순도 99 질량% 이상의 것을 사용한 경우라도 순도 99.9 질량% 이상의 것을 사용한 경우와 동등한 세라믹스 재료를 제작할 수 있었다.
- [0081] 1. 세라믹스 재료
- [0082] 우선, 마그네슘, 알루미늄, 산소 및 질소를 주성분으로 하는 세라믹스 재료에 대해서 설명한다(실험예 1~실험예 19). 또한 실험예 1~실험예 3, 실험예 6~실험예 16이 본 발명의 실시예에 상당하고, 실험예 4, 실험예 5, 실험예 17~실험예 19가 비교예에 상당한다.
- [0083] [실험예 1~실험예 3]
- [0084] · 조합
- [0085] MgO 원료,  $Al_2O_3$  원료 및 AlN 원료를, 표 1에 나타내는 질량%가 되도록 칭량하고, 이소프로필알코올을 용매로 하며, 나일론제의 포트, 직경 5 mm의 알루미늄 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합하였다. 혼합 후 슬러리를 취출하

여, 질소 기류중 110℃에서 건조하였다. 그 후 30 메시의 체에 통과시켜, 조합 분말로 하였다. 또한 이 조합 분말의 Mg/Al의 몰비는 1.2이다.

- [0086] · 성형
- [0087] 조합 분말을, 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하고, 직경 35 mm, 두께 10 mm 정도의 원반형 성형체를 제작하여, 소성용 흑연 몰드에 수납하였다.
- [0088] · 소성
- [0089] 원반형 성형체를 핫 프레스 소성하는 것에 의해 세라믹스 재료를 얻었다. 핫 프레스 소성에서는, 프레스 압력을 200 kgf/cm<sup>2</sup>로 하고, 표 1에 나타내는 소성 온도(최고 온도)로 소성하며, 소성 종료까지 Ar 분위기로 하였다. 소성 온도에서의 유지 시간은 4시간으로 하였다.
- [0090] [실험예 4]
- [0091] MgO 원료 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료를, 표 1에 나타내는 질량%가 되도록 칭량한 것 이외는, 실험예 1과 마찬가지로 하여 세라믹스 재료를 얻었다.
- [0092] [실험예 5]
- [0093] 소성 온도를 1650℃로 설정한 것 이외는, 실험예 1과 마찬가지로 하여 세라믹스 재료를 얻었다.
- [0094] [실험예 6~실험예 12]
- [0095] MgO 원료, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료 및 AlN 원료를, 표 1에 나타내는 질량%가 되도록 칭량하고, 소성 온도를, 표 1에 나타내는 온도로 한 것 이외는, 실험예 1과 마찬가지로 하여 세라믹스 재료를 얻었다.
- [0096] [실험예 13~실험예 19]
- [0097] MgO 원료, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료 및 AlN 원료를, 표 1에 나타내는 질량%가 되도록 칭량하고, 소성 온도를, 표 1에 나타내는 온도로 하며, 소성 분위기를 N<sub>2</sub>로 한 것 이외는, 실험예 1과 마찬가지로 하여 세라믹스 재료를 얻었다.
- [0098] [평가]
- [0099] 실험예 1~실험예 19에서 얻어진 각 재료를 각종 평가용으로 가공하고, 이하의 평가를 행하였다. 각 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 실험예 1~실험예 19에서는, 직경 50 mm의 샘플도 제작했지만, 이들에 대해서도 표 1과 같은 평가 결과가 얻어졌다.
- [0100] (1) 부피 밀도·개기공률
- [0101] 순수를 매체로 한 아르키메데스법에 의해 측정하였다.
- [0102] (2) 결정상 평가
- [0103] 재료를 유말로 분쇄하고, X선 회절 장치에 의해 결정상을 확인하였다. 측정 조건은 CuK $\alpha$ , 40 kV, 40 mA, 2 $\theta$ =5-70°로 하고, 봉입관식 X선 회절 장치(브루커 AXS제 D8 ADVANCE)를 사용하였다.
- [0104] (3) 에칭률
- [0105] 각 재료의 표면을 경면에 연마하고, ICP 플라즈마 내식 시험 장치를 이용하여 하기 조건의 내식 시험을 행하였다. 단차계에 의해 측정된 마스크면과 노출면과의 단차를 시험 시간으로 나눔으로써 각 재료의 에칭률을 산출하였다.
- [0106] ICP:800 W, 바이어스: 450 W, 도입 가스: NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar=75/35/100 sccm 0.05 Torr(6.67 Pa), 노출 시간: 10 h, 시료 온도: 실온
- [0107] (4) 구성 원소
- [0108] EPMA를 이용하여, 구성 원소의 검출 및 확인과, 각 구성 원소의 농도 분석을 행하였다.
- [0109] (5) 평균 선열팽창 계수(40℃~1000℃)
- [0110] 딜라토미터(dilatometer)(브루커 AXS제)를 이용하여 아르곤 분위기 내에서 측정하였다.

- [0111] (6) 굽힘 강도
- [0112] JIS-R1601에 준거한 굽힘 강도 시험에 의해 측정하였다.
- [0113] (7) 체적 저항률 측정
- [0114] JIS-C2141에 준한 방법에 의해, 대기중, 실온(25℃)에서 측정하였다. 시험편 형상은, 직경 50 mm×(0.5 mm~1 mm)로 하고, 주전극은 직경 20 mm, 가드 전극은 내경 30 mm, 외경 40 mm, 인가 전극은 직경 40 mm가 되도록 각 전극을 은으로 형성하였다. 인가 전압은 2 kV/mm로 하고, 전압 인가 후 1분일 때의 전류값을 판독하여, 그 전류값으로부터 실온 체적 저항률을 산출하였다. 또한, 실험예 7과 실험예 19(MgO 소결체)에 대해서, 진공하(0.01 Pa 이하), 600℃에서 측정하였다. 시험편 형상은 직경 50 mm×(0.5 mm~1 mm)로 하고, 주전극은 직경 20 mm, 가드 전극은 내경 30 mm, 외경 40 mm, 인가 전극은 직경 40 mm가 되도록 각 전극을 은으로 형성하였다. 인가 전압은 500 V/mm로 하고, 전압 인가 후 1시간일 때의 전류값을 판독하여, 그 전류값으로부터 체적 저항률을 산출하였다. 또한 표 1의 체적 저항률에서, 「aEb」는  $a \times 10^b$ 를 나타내고, 예컨대 「1E16」은  $1 \times 10^{16}$ 을 나타낸다.
- [0115] [평가 결과]
- [0116] 도 1에 실험예 1의 XRD 해석 차트를 도시한다. 또한 실험예 2, 3의 XRD 해석 차트는 실험예 1과 대략 동일하기 때문에, 도시를 생략한다. 또한 실험예 1~실험예 19에서 검출된 결정상을 정리하여 표 1에 나타낸다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 실험예 1~실험예 3의 세라믹스 재료의 XRD 해석 차트는, 확인 불능한 복수의 피크(도 1 중 □)와 산화마그네슘에 질화알루미늄이 고용된 MgO-AlN 고용체의 피크(도 1 중 ○)로 구성되어 있었다. 확인 불능 피크(□)는 마그네시아, 스피넬, 질화알루미늄 중 어디에도 합치하지 않는  $2\theta=47^\circ \sim 49^\circ$  ( $47^\circ \sim 50^\circ$ )에 피크를 갖고 있고, 마그네슘-알루미늄 산질화물로 추정되었다. 또한, 이들 마그네슘-알루미늄 산질화물의 피크는, 예컨대 참고문헌 1(J. Am. Ceram. Soc., 93[2] 322-325(2010))이나 참고문헌 2(일본 특허 공개 제2008-115065)에 표시되어 있는 MgAlON(또는 마그알론)의 피크와는 일치하지 않는다. 일반적으로, 이들 MgAlON은 스피넬에 N 성분이 고용된 것으로서 알려져 있고, 본 발명의 마그네슘-알루미늄 산질화물과는 상이한 결정 구조를 갖는 것으로 생각된다.
- [0117] MgO-AlN 고용체의 (111)면, (200)면 및 (220)면의 XRD 피크는, 산화마그네슘의 입방정의 피크와 질화알루미늄의 입방정의 피크 사이인  $2\theta=36.9^\circ \sim 39^\circ$ ,  $42.9^\circ \sim 44.8^\circ$ ,  $62.3^\circ \sim 65.2^\circ$ 에 나타났다. 도 2에 실험예 1의 EPMA 원소 맵핑상을 도시한다. 도 2로부터, 실험예 1은 도 1에 도시한 마그네슘-알루미늄 산질화물(x부)과 MgO-AlN 고용체(y부)의 2상(相)으로 구성되는 것이 확인되고, 전자가 주상인 것을 알 수 있었다. 여기서, 주상이란, 체적 비율에서 50% 이상을 갖는 성분을 말하고, 부상이란, 주상 이외에서 XRD 피크가 확인된 상을 말한다. 단면 관찰에서의 면적비는 체적 비율을 반영하는 것으로 생각되기 때문에, 주상은 EPMA 원소 맵핑상으로 50% 이상의 면적을 갖는 영역으로 하고, 부상은 주상 이외의 영역으로 한다. 도 2로부터, 마그네슘-알루미늄 산질화물의 면적비는 약 66%이며, 마그네슘-알루미늄 산질화물이 주상인 것을 알 수 있었다. 또한 x부가 마그네슘-알루미늄 산질화물인 것으로 특정한 근거는, Mg, Al, O, N의 4성분으로 구성되고, 실험예 4의 스피넬재(z부)와 비교하여 Mg, N 농도는 높고, Al 농도는 같은 정도, O 농도는 낮았기 때문이다. 즉, 이 마그네슘-알루미늄 산질화물은 스피넬보다 많은 Mg를 포함하는 특징이 있다. 그 외 실험예에 대해서도 같은 해석을 행하여, 예컨대 실험예 10의 마그네슘-알루미늄 산질화물의 면적비는 약 87%이고, 마그네슘-알루미늄 산질화물이 주상인 것을 알 수 있었다. 또한 여기서는, 일례로서, 주상과 부상과의 판정을 EPMA 원소 맵핑으로 행하는 것으로 했지만, 각 상의 체적 비율을 식별할 수 있는 방법이면, 다른 방법을 채용하여도 좋다.
- [0118] 또한 EPMA 원소 맵핑상은, 농도에 따라, 적색·등색·황색·황녹색·녹색·청색·남색으로 나뉘어져 있고, 적색이 가장 고농도, 남색이 가장 저농도, 흑색은 제로를 나타낸다. 그러나, 도 2는 모노크롬으로 표시되어 있기 때문에, 이하에 도 2의 본래의 색에 대해서 설명한다. 실험예 1에서는, Mg은 x부가 황녹색이고 y부가 적색, Al은 x부가 등색이고 y부가 청색, N는 x부가 등색이고 y부가 청색, O는 x부가 수(水)색이고 y부가 등색이었다. 실험예 4에서는, Mg은 전체(z부)가 녹색, Al은 전체가 등색, N는 전체가 흑색, O는 전체가 적색이었다.
- [0119] 또한, 실험예 4에서는, 질화알루미늄을 이용하지 않았기 때문에, 전술한 마그네슘-알루미늄 산질화물이 생성되지 않고, 그 세라믹스 재료는, 주상으로서 스피넬(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)을 포함하는 것이었다. 실험예 5에서는, 소성 온도가 낮았기 때문에, 전술한 마그네슘-알루미늄 산질화물이 생성되지 않고, 그 세라믹스 재료는, 주상으로서 산화마그네슘, 부상으로서 스피넬이나 질화알루미늄을 포함하는 것이었다. 도 3에 실험예 7의 XRD 해석 차트를 도시하고, 도 4에 실험예 10의 XRD 해석 차트를 도시한다. 도 3, 4로부터, 실험예 7, 실시예 10 모두  $2\theta=47^\circ \sim 49^\circ$  (또는  $47^\circ \sim 50^\circ$ )에 피크를 갖는 마그네슘-알루미늄 산질화물(도면 중 □)이 주로 검출되어, 실험예 7은 스피

넬(도면 중 △), 실험예 10은 MgO-AlN 고용체(도면 중 ○)를 부상으로 하는 것을 알 수 있었다. 또한 실험예 6, 실험예 8, 실험예 9, 실험예 11, 실험예 12에 대해서는, XRD 해석 차트의 도시를 생략하고, 주상과 부상을 표 1에 나타내었다.

- [0120] 그리고, 실험예 1~실험예 3, 실험예 6~실험예 8의 세라믹스 재료의 에칭률은, 실험예 4의 80% 이하, 실험예 9~실험예 12의 에칭률은 실험예 4의 90% 이하라는 낮은 값이며, 내식성이 매우 높은 것을 알 수 있었다. 실험예 5는 내식성이 낮은 스피넬이나 질화알루미늄을 많이 포함하기 때문에, 에칭률이 높아졌다. 또한 실험예 18에 나타난 알루미늄의 에칭률은, 실험예 4의 세라믹스 재료(스피넬)보다 더 높은 값이다. 또한, 실험예 1~실험예 3, 실험예 6~실험예 8의 세라믹스 재료는, 굽힘 강도나 체적 저항률도 충분히 높은 값을 갖는 것이다.
- [0121] 또한, 고온에서의 에칭률도 측정하였다. 여기서는, 실험예 2 및 실험예 10의 세라믹스 재료에 대해서, 각 재료의 표면을 경면 연마하고, ICP 플라즈마 내식 시험 장치를 이용하여 하기 조건의 고온에서의 내식 시험을 행하였다. 그리고, 단차계에 의해 측정된 마스크면과 노출면과의 단차를 시험 시간으로 나눔으로써, 각 재료의 에칭률을 산출하였다. 그 결과, 각 재료의 에칭률은, 알루미늄의 1/3배 이하, 질화알루미늄의 1/5배 이하, 스피넬과 같은 레벨이며, 고온하에서의 플라즈마 내식성도 양호하였다.
- [0122] ICP: 800 W, 바이어스: 없음, 도입 가스: NF<sub>3</sub>/Ar=300/300 sccm 0.1 Torr, 노출 시간: 5 h, 시료 온도: 650℃
- [0123] 실험예 12~실험예 16의 세라믹스 재료에서는, 에칭률이 실험예 4의 스피넬과 대략 동등(212 nm/h~270 nm/h)하고, 선열팽창 계수가 스피넬보다 낮았다(5.8 ppm/K~6.9 ppm/K). 즉, 실험예 12~실험예 16의 세라믹스 재료는, 스피넬과 동등한 내식성을 가지면서 선열팽창 계수가 낮은 것이라고 하나, 정전축재나 히터재, 특히 히터재로서 유용하다고 할 수 있다. 또한 실험예 17은, 원료 조성을 실험예 6과 동일하게 했지만, 소성 온도가 낮았기 때문에, 마그네슘-알루미늄 산질화물이 아니라 스피넬이 주상이 되었기 때문에 실험예 6에 비해 내식성이 낮아지고 선열팽창 계수가 높아졌다. 또한 실험예 12~실험예 16의 세라믹스 재료는, 굽힘 강도나 체적 저항률도 충분히 높은 값을 갖는 것이다.
- [0124] 또한, 실험예 7과 실험예 19의 600℃에서의 체적 저항률은 각각  $5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ ,  $2 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 이며, XRD 피크가 적어도  $2\theta=47^\circ \sim 49^\circ$  (또는  $47^\circ \sim 50^\circ$ )에 나타나는 마그네슘-알루미늄 산질화물상을 주상으로 하는 세라믹스 재료는 MgO에 비해 낮은 전기 저항을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0125] 이상의 것으로부터, 실험예 1~실험예 3, 실험예 6~실험예 16에서 제작한 세라믹스 재료도, 산화마그네슘보다 낮은 전기 저항을 갖는다고 예측된다.

표 1

본 발명 과의 관계	제1 성분 (MgO) (질량%)	제2 성분 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (질량%)	제3 성분 (AIN) (질량%)	Mg/Al 몰비	소성 온도 (°C)	부피 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	개기 공률 (%)	결정상		NF <sub>3</sub> 에칭률 (nm/h)	선열팽창 계수 @40~ 1000°C (ppm/K)	강도 (MPa)	체적 저항률 @25°C (Ω·cm)	체적 저항률 @600°C (Ω·cm)
								주상	부상					
실시예1	51.6	21.9	26.5	1.2	1850	3.40	0.04	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	176	9.5	240	>1E16	---
실시예2	51.6	21.9	26.5	1.2	1800	3.37	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	177	9.3	281	>1E16	---
실시예3	51.6	21.9	26.5	1.2	1750	3.38	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	179	9.6	320	>1E16	---
실시예4	28.2	71.8	-	0.5	1850	3.57	0.01	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	있음	244	8.6	168	>1E16	---
실시예5	51.6	21.9	26.5	1.2	1850	3.47	0.01	MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , AIN	224	>10	350	>1E16	---
실시예6	33.3	30.2	36.4	0.7	1775	3.28	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	181	7.7	236	>1E16	---
실시예7	27.6	32.8	39.6	0.4	1800	3.30	0.02	Mg-Al-O-N*	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	181	7.3	242	>1E16	5E8
실시예8	33.9	22.3	43.8	0.6	1800	3.28	0.01	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	195	7.6	272	>1E16	---
실시예9	28.1	24.3	47.7	0.4	1850	3.25	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	210	7.1	233	>1E16	---
실시예10	28.1	24.3	47.7	0.4	1800	3.26	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	209	7.1	257	>1E16	---
실시예11	28.1	24.3	47.7	0.4	1750	3.26	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINs***	211	7.1	265	>1E16	---
실시예12	18.6	27.5	54.0	0.3	1800	3.33	0.02	Mg-Al-O-N*	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	219	6.9	387	>1E16	---
실시예13	9.6	11.0	79.4	0.1	1800	3.27	0.01	Mg-Al-O-N*	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	270	5.8	304	>1E16	---
실시예14	9.6	11.0	79.4	0.1	1850	3.27	0.08	Mg-Al-O-N*	AIN	255	6.0	304	>1E16	---
실시예15	24.2	25.5	50.2	0.4	1800	3.27	0.12	Mg-Al-O-N*	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	212	6.9	283	>1E16	---
실시예16	9.4	19.4	71.2	0.1	1900	3.27	0.02	Mg-Al-O-N*	AIN	230	6.2	320	>1E16	---
실시예17	33.3	30.2	36.4	0.7	1700	3.28	0.03	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AIN	256	8.1	400	---	---
실시예18	0	100	0	-	1700	3.94	0.01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	823	8.0	290	---	---
실시예19	100	0	0	-	1500	3.57	0.30	MgO	---	---	---	240	>1E16	2E12

\*:Mg-Al-O-N: 마그네슘-알루미늄 산화물 (XRD: 2θ = 47-49° 에 피크 있음)  
 \*\*:MgO-AINs: MgO-AIN 공체  
 T---]는 미측정

[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

2. 적층 소결

다음으로, 전술한 세라믹 재료를 이용한 제1 구조체와 제2 구조체를 적층 소결한 적층체에 대해서 설명한다 (실험예 20~실험예 26). 또한 실험예 20~실험예 24가 본 발명의 실시예에 해당하고, 실험예 25, 26이 비교예에 해당한다.

[실험예 20, 실험예 21]

실험예 4, 실험예 6~실험예 12의 세라믹 재료는, 40°C~1000°C의 평균 선열팽창 계수가 7 ppm/K~9 ppm/K였다. 실험예 20, 실험예 21에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 실험예 10의 세라믹 재료를 제1 구조체로 하고, 질화알루미늄을 제2 구조체로 하며, 제1 및 제2 구조체를 적층하여 직경 50 mm로 성형한 시료로서 적층 소결을 행하였다. 이 질화알루미늄에는 산화이트륨을 소결 조제로서 추가로 5 질량% 첨가한 것(즉, AIN 100 질량부에 대하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 질량부의 비율로 첨가한 것, AIN[1]이라고 함), 또는 50 질량% 첨가한 것(즉, AIN 100 질량부에 대하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 질량부의 비율로 첨가한 것, AIN[2]라고 함)을 이용하였다. 질화알루미늄, 산화이트륨 원료는, 각각 순도 99.9 질량% 이상, 평균 입경 1 μm 이하의 시판품을 사용하였다. 여기서, AIN 원료에 대해서는 1 질량% 정도의 산소의 함유는 불가피하기 때문에, 산소를 불순물 원소로부터 제외한 순도이다. 또한 40°C~

1000℃의 평균 선열팽창 계수는, AlN[1]이 5.7 ppm/K, AlN[2]가 6.2 ppm/K이기 때문에, 제1 구조체와 제2 구조체 사이에는 열팽창차가 생긴다. 이 때문에, 제1 구조체와 제2 구조체 사이에, AlN[1] 또는 AlN[2]와 실험예 10의 원료를 혼합한 중간층을 설치하였다. 이 중간층에 의해, 열팽창차를 완화시킬 수 있다. 중간층은, AlN[1]을 이용한 실험예 20에서는, 질량비 25:75, 50:50, 75:25로 혼합한 3층으로 하고, AlN[2]을 이용한 실험예 21에서는 질량비 40:60, 60:40로 혼합한 2층으로 하였다. 이하, 조합, 성형, 소성의 각 공정에 대해서 상세히 설명한다.

[0131] · 조합

[0132] 제1 구조체의 원료는, 상기 실험예 10과 같은 방법으로 제작한 조합 분말을 이용하였다. 제2 구조체의 원료는, 질화알루미늄을 주성으로 하여, 이하와 같이 조합하였다. 제2 구조체의 AlN[1]에서는, 질화알루미늄 분말, 산화이트륨 분말을 100 질량%, 5.0 질량%의 비율로 칭량하고, 이소프로필알코올을 용매로 하며, 나일론제의 포트, 나일론제 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합하였다. 혼합 후 슬러리를 취출하여, 질소 기류중 110℃에서 건조하였다. 그 후, 30 메시의 체에 통과시켜, 조합 분말로 하였다. 또한 얻어진 조합 분말을 450℃에서 5시간 이상, 대기 분위기내에서 열처리하여, 습식 혼합 중에 혼합한 카본 성분을 소실 제거하였다. AlN[1]을 이용한 적층체의 중간층은, 이하와 같이 조합하였다. 우선, 실험예 10의 조합 분말과 상기 질화알루미늄의 조합 분말을 질량비 75:25(중간층 1), 50:50(중간층 2), 25:75(중간층 3)의 비율로 칭량하고, 이소프로필 알코올을 용매로 하며, 나일론제의 포트, 나일론제 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합하였다. 혼합 후 슬러리를 취출하여, 질소 기류내에서 110℃에서 건조하였다. 그 후 30 메시의 체에 통과시켜, 조합 분말로 하였다. 제2 구조체의 AlN[2]에서는, 질화알루미늄 분말, 산화이트륨 분말을 100 질량%, 50 질량%의 비율로 칭량한 것 이외는 AlN[1]과 같은 방법으로 조합하였다. 또한, AlN[2]을 이용한 적층체의 중간층은, 실험예 10의 조합 분말과 상기 질화알루미늄의 조합 분말을 질량비 60:40(중간층 1), 40:60(중간층 2)의 비율로 칭량한 것 이외는 AlN[1]의 경우와 같은 방법으로 조합하였다.

[0133] · 성형

[0134] 최초에 제2 구조체의 원료인 질화알루미늄 조합 분말을 직경 50 mm의 금형내에 충전하고, 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 질화알루미늄 성형체는 제거하지 않고, 그 상부에 질화알루미늄비가 높은 순으로 중간층의 조합 분말을 충전하고, 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 충전시마다 일축 가압 성형하였다. 마지막에 제1 구조체의 원료인 실험예 10의 조합 분말을 충전하고, 200 kgf/cm<sup>2</sup>로 가압 성형을 행하였다. AlN[1]을 이용한 적층체에 대해서는, 제2 구조체의 질화알루미늄층이 10 mm, 중간층이 각 1 mm×3층, 제1 구조체의 실험예 10의 층이 10 mm로 이루어지는 총 23 mm의 원반형 성형체로 하였다. 또한 AlN[2]을 이용한 적층체에 대해서는, 제2 구조체의 질화알루미늄층이 10 mm, 중간층이 각 1 mm×2층, 제1 구조체의 실험예 10의 층이 10 mm로 이루어지는 총 22 mm의 원반형 성형체로 하고, 이들 적층한 원반형 성형체를 소성용 흑연 몰드에 수납하였다.

[0135] · 소성

[0136] 소성용 흑연 몰드에 수납한 원반형 성형체를 핫 프레스 소성함으로써, 일체 소성한 세라믹스 재료를 얻었다. 핫 프레스 소성에서는, 프레스 압력을 200 kgf/cm<sup>2</sup>로 하고, 소성 온도 1800℃에서 소성하며, 소성 종료까지 Ar 분위기기로 하였다. 소성 온도에서의 유지 시간은 4시간으로 하였다. 또한 실험예 20, 실험예 21에 대해서는, 소성 온도 1750℃에서의 소성도 실시하였다(실험예 20-1, 실험예 21-1).

[0137] 진술한 제조 방법으로 얻어진 소결체는, AlN[1]을 이용한 적층체(실험예 20, 실험예 20-1), AlN[2]을 이용한 적층체(실험예 21, 실험예 21-1) 모두, 상부가 고내식인 마그네슘-알루미늄 산질화물, 소결체의 하부가 고열전도인 질화알루미늄을 주로 하는 소결체로 구성되고, 그 중간에 중간층이 배치되어 있었다. 중간층은, 제1 구조체로부터 제2 구조체에 근접함에 따라 AlN의 함유량이 높아지도록 경사지게 한 것이다. 이들의 소결체에는, 각 층간의 크랙, 금 등은 없었다. 이것은, 제1 구조체와 제2 구조체 사이에 중간층을 가짐으로써 소성중의 열응력이 방지된 것으로 생각된다. 또한, 기재인 질화알루미늄의 열팽창률을 제어함으로써, 기재와 마그네슘-알루미늄 산질화물 사이에 생기는 열응력이 작아져, 중간층을 얇게 할 수 있었다. 이러한 소결체는, 예컨대 정전적이나 서셉터, 히터, 플레이트, 내벽재, 감시창, 마이크로파 도입창, 마이크로파 결합용 안테나 등의 반도체 제조 장치용 부재에 적합하게 이용되는 것으로 추찰되었다.

[0138] [실험예 22~실험예 24]

[0139] 실험예 22에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 실험예 6의 세라믹스 재료를 제1 구조체, 산화알루미늄을 제2 구조체로 하고, 중간층 없이 N<sub>2</sub> 분위기로 적층 소결한 것 이외는, 실험예 20과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다.

실험예 23에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 실험예 6의 세라믹스 재료를 제1 구조체, 산화이트륨을 제2 구조체로 하고, 중간층 없이 N<sub>2</sub> 분위기로 적층 소결한 것 이외는, 실험예 20과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다. 실험예 24에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 실험예 13의 세라믹스 재료를 제1 구조체, 질화알루미늄(AlN[1])을 제2 구조체로 하고, 중간층 없이 N<sub>2</sub> 분위기로 적층 소결한 것 이외는, 실험예 20과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다. 실험예 22~실험예 24 중 어디에서도, 층간에 크랙이나 금 등은 볼 수 없었다. 또한, 실험예 22~실험예 24에서는, 모두 제1 구조체와 제2 구조체의 선열팽창 계수차가 0.3 ppm/K 이하로 작기 때문에, 중간층 없이 크랙이나 금 등의 발생을 방지할 수 있었다. 이들 적층체도, 실시예 20, 실시예 21과 같은, 정전적이나 서셉터, 히터, 플레이트, 내벽재, 감시창, 마이크로파 도입창, 마이크로파 결합용 안테나 등의 반도체 제조 장치용 부재에 적합하게 이용되는 것으로 추찰되었다. 또한 실험예 22~실험예 24에서도, 실험예 20, 실험예 20-1, 실험예 21, 실험예 21-1과 같이 중간층을 설치하여도 상관없다.

[0140] [실험예 25, 26]

[0141] 실험예 25에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 알루미나를 제1 구조체, 질화알루미늄(AlN[1])을 제2 구조체로 하고, N<sub>2</sub> 분위기로 적층 소결한 것 이외는 실험예 20과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다. 실험예 26에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 스피넬을 제1 구조체, 질화알루미늄(AlN[1])을 제2 구조체로 하고, N<sub>2</sub> 분위기로 적층 소결한 것 이외는 실험예 20과 마찬가지로 하여 적층체를 얻었다. 실험예 25, 실험예 26 중 어디에서나, 층간에 크랙이 발생하였다. 이것은, 제1 구조체와 제2 구조체의 선열팽창 계수차가 너무 크고, 그 결과, 중간층을 설치했음에도 불구하고, 열팽창차에 의한 크랙을 방지할 수 없었던 것으로 생각된다.

표 2

실험예 번호	본 발명과의 관계	제1 구조체		제2 구조체		유무	중간층 내역	소성 온도 °C	크랙의 유무
		재료	선열팽창 계수 @40~1000°C (ppm/K)	재료	선열팽창 계수 @40~1000°C (ppm/K)				
실험예 20	실험예	실험예10	7.1	AIN (AIN[1])	5.7	있음	3종(각종의 제1 구조체/제2 구조체 (질량비)=75/25, 50/50, 25/75)	1800	없음
실험예 20-1		실험예10	7.1	AIN (AIN[1])	5.7	있음	3종(각종의 제1 구조체/제2 구조체 (질량비)=75/25, 50/50, 25/75)	1780	없음
실험예 21		실험예10	7.1	AIN (AIN[2])	6.2	있음	2종(각종의 제1 구조체/제2 구조체 (질량비)=50/40, 40/50)	1800	없음
실험예 21-1		실험예10	7.1	AIN (AIN[2])	6.2	있음	3종(각종의 제1 구조체/제2 구조체 (질량비)=75/25, 50/50, 25/75)	1780	없음
실험예 22		실험예6	7.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	없음	-	1800	없음
실험예 23		실험예6	7.7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9	없음	-	1800	없음
실험예 24	실험예13	5.8	AIN (AIN[1])	5.7	없음	-	1800	없음	
실험예 25	비교예	알루미늄 나 스피넬	8.0	AIN (AIN[1])	5.7	있음	3종(각종의 제1 구조체/제2 구조체 (질량비)=75/25, 50/50, 25/75)	1800	있음
실험예 26		스피넬	8.6	AIN (AIN[1])	5.7	있음	3종(각종의 제1 구조체/제2 구조체 (질량비)=75/25, 50/50, 25/75)	1800	있음

[0142]

[0143] [정전척의 제조와 평가]

[0144] 도 5의 (a) 타입의 정전척을, 도 8을 참조하면서 진순한 제법에 의해 제작하였다. 단, 구체적으로는 이하와 같이 실시하였다.

[0145] (a) MgO 원료, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료, AlN 원료를, 상기 표 1의 각 실험예 1, 8, 12에 나타내는 질량%가 되도록 칭량하고, 이소프로필알코올을 용매로 하며, 나일론제 포트, 직경 5 mm의 알루미늄 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합하였다. 혼합 후 슬러리를 취출하여, 질소 기류중 110°C에서 건조하였다. 그 후 30 메시의 체에 통과시켜, 조합 분말로 하였다. 이어서, 조합 분말을 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하여, 원반 형상 성형체를 얻었다. 이 성형체를 핫 프레스 소결함으로써 세라믹 소결체(2A)를 얻었다. 핫 프레스 소결은, 프레스 압력을 200 kgf/cm<sup>2</sup>로 하고, 표 1에 나타내는 각 온도로 소성하여, 소성 종료까지 Ar 분위기로 하였다. 소성 온도에서의 유지 시간은 4시간으로 하였다. 공정 (a)에서는 평균 입경 1 μm 이하의 시판품을 사용하였다.

[0146] (b) 소결체(2A)의 주면(2a)을, 표면 평탄도가 10 μm가 되도록 연마한다.

[0147] (c) 텅스텐카바이드 분말과 알루미늄 분말을 혼합하고, 테르피네올을 더하여 페이스트로 한다. 이 페이스트를

연마면(2a) 위에 인쇄한다.

- [0148] (d) 소결체(2A)의 주면(2a) 위에, 산화이트륨을 5 중량% 포함하는 질화알루미늄 분말(순도 99.5%)을 성형하여, 질화알루미늄 성형체(14)로 한다. 축방향으로 가압하면서, 질소 가스나 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기 내에서, 1830℃에서 소결한다. 또한 최고 온도까지는, 승온 속도 100℃/시간으로 승온하고, 최고 온도에서는 2 시간 유지한다. 압력은 20 MPa로 한다.
- [0149] (e) 소결체(2A)의 주면(12)을 연마하여 흡착면(1a)을 형성함으로써, 두께 변동도가 100 μm 이하인 서셉터를 얻는다. 얻어진 서셉터의 관형 지지부(3)의 배면 중앙에 전극(4)에 이르는 삽입 관통 구멍을 형성하고, 그 삽입 관통 구멍에 원통형의 단자(8)를 부착하여, 이 단자를 통해 전극(4)에 전압을 인가할 수 있도록 한다.
- [0150] 또한 표 3의 실험 No.1, 2, 3에서 유전체층(표면 내식층)을 형성한 재질은, 상기 실시예(표 1)에서의 실험예 1, 8, 12의 것이다.
- [0151] (실험 No.4)
- [0152] 실험 No.4로서, 전술한 유전체층(2)을, 산화이트륨을 5 중량% 포함하는 질화알루미늄 분말(순도 99.5%)의 소결에 의해 형성하였다. 다른 것은 실험 No.1~3과 마찬가지로 하여 정전척을 제조하였다.
- [0153] [시험 조건]
- [0154] · 내식 시험: ICP: 800 W, 바이어스: 450 W, 도입 가스: NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar=75/35/100 sccm, 0.05 Torr, 노출 시간: 100 hrs., 시료 온도: 500℃
- [0155] · 평가 특성: 상기 내식 시험 전후에서의, 웨이퍼 위 온도 균일성, 흡착력, 표면 조도를 측정한다.
- [0156] 균열성 측정
- [0157] Si 웨이퍼를 정전척의 배치면에 두고, ±500 V의 직류 전압을 정전 전극에 인가하여 Si 웨이퍼를 흡착시켰다. 챔버 진공도: 1E-4Torr로 설정하고, 저항 발열체에 파워를 인가함으로써 승온 속도 10℃/min으로 평가 온도 400℃까지 가열하였다. 입열(入熱) 파워가 일정하게 된 것을 확인하고, IR 카메라(니혼덴시 제조: 6100, 21 pts)로 온도를 확인하여, 웨이퍼 위의 온도의 최대값과 최소값의 차(ΔT)를 균열성(단위: ℃)으로 하였다. 균열성(ΔT)의 값이 작은 쪽이 양호한 균열성을 나타내고, 예컨대 웨이퍼의 에칭 처리 등에서 균질한 에칭을 가능하게 한다.
- [0158] 흡착력
- [0159] Si 프로브(5 cm<sup>2</sup>)를 제품 위에 세팅하고, 진공 상태(1E-4 Torr)로 ±500 V의 직류 전압을 정전 전극에 인가하여 Si 프로브를 흡착시켰다. 1 min 후 프로브를 인상시켜 이탈시의 힘을 측정하였다. 측정 포인트는 면내의 4지점 (-40, 40)(-40, -40)(40-40)(40, 40)이다. 이 때, 제품 외경의 임의의 3점을 지나는 원의 중심을 (0, 0)으로 한다.
- [0160] 표면 조도
- [0161] 제품 표면의 거칠기를 테일러 흡습 거칠기 측정기로 측정하였다. 측정 지점은 면내의 내측과 외측의 임의의 2지점이다.

표 3

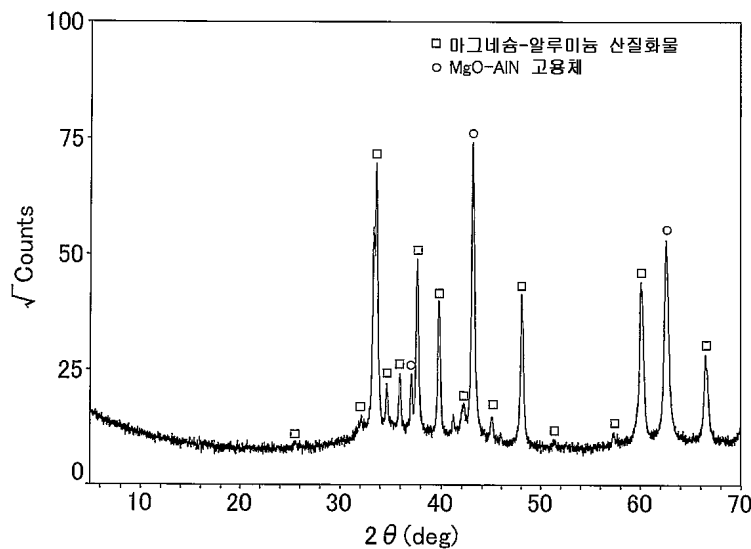
실험 No.	유전체층의 재질	웨이퍼 위 온도 균일성(℃)			흡착력(kPa)			표면 거칠기(μm)		
		내식 시험 전	50RF 시간 후	100RF 시간 후	내식 시험 전	50RF 시간 후	100RF 시간 후	내식 시험 전	50RF 시간 후	100RF 시간 후
1	실험예 1	3.2	3.2	3.3	15	15	14	0.5	0.5	0.6
2	실험예 8	3	3.3	3.6	15	14	13	0.6	0.7	0.8
3	실험예 12	2.8	3.1	3.4	16	15	13	0.7	0.8	1.0
4	비교예 1	2.5	4.8	7.8	17	14	12	0.7	0.9	1.3

[0162]

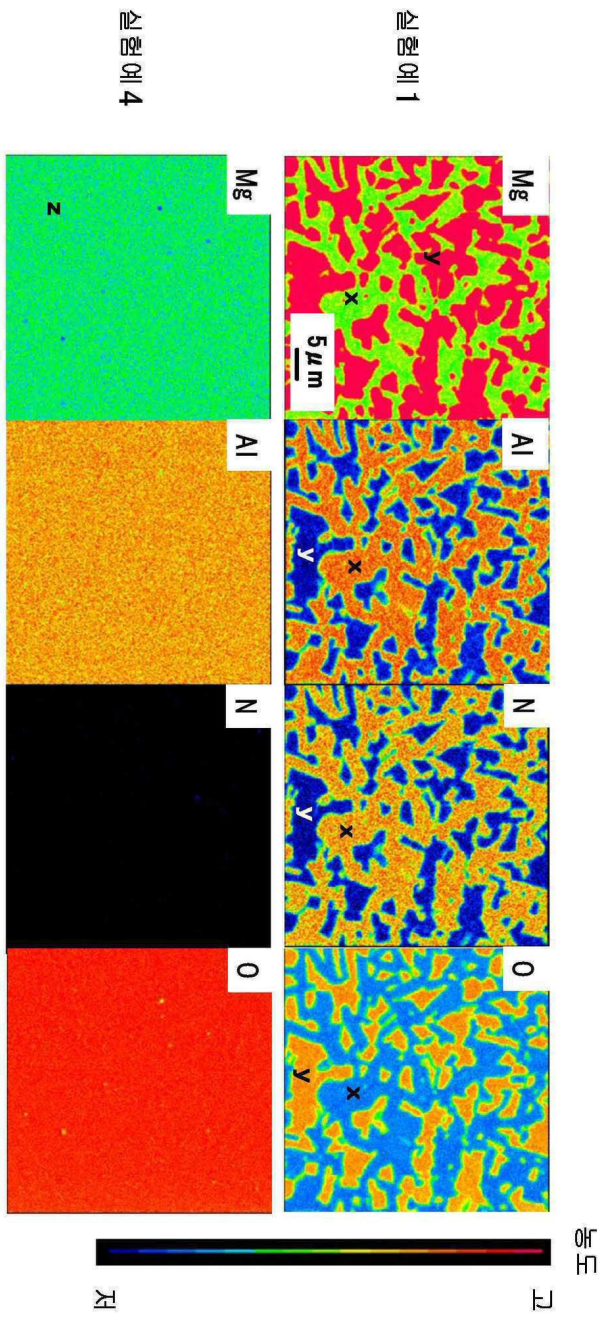
- [0163] 실험 No.1, 2, 3에서는, 내식 시험 전의 웨이퍼 위 온도 균일성이 비교적 양호하고, 내식 시험 후에서의 웨이퍼 위 온도 균일성의 열화가 매우 적으며, 흡착력의 저하가 매우 적다.
- [0164] 실험 No.4에서, 초기의 웨이퍼 위 온도 균일성은 매우 양호하지만, 내식 시험 후의 웨이퍼 위 온도 균일성, 흡착력 모두 현저히 열화되어 있었다.
- [0165] 이들의 작용 효과는, 반도체 처리 장치 분야에서 획기적이며, 산업상 많은 이용을 기대할 수 있는 것이 분명하다.
- [0166] [지지부(9)를 갖는 정전척의 제조]
- [0167] 전술한 (a)~(e)와 같이 정전척을 제작한 후, 그 배면에 지지부(9)(샤프트)를 부착하였다.
- [0168] (f) 질화알루미늄 분말에 0.5 중량%의 산화이트륨 분말을 혼합한 혼합 분말을 금형을 이용하여 냉간 정수압 성형(CIP 성형)에 의해, 통의 샤프트형으로 성형하고, 상압의 질소 중에서 소성하며, 연삭 가공하여, 통형 샤프트를 얻었다. 다음에 세라믹스 플레이트의 전극 노출면측 중앙에 통형 샤프트를 접합하였다. 접합에 있어서는, 접합하는 표면의 평탄도를 10  $\mu\text{m}$  이하로 하였다. 다음에, 샤프트의 접합면에, 접합제의 양이 14 g/cm<sup>2</sup>가 되도록 균일하게 도포하였다. 세라믹스 플레이트와 통형 샤프트의 접합면끼리를 접합시켜, 질소 가스 내에서, 접합 온도 1450℃로 2시간 유지하였다. 승온 속도는 3.3℃/분으로 하고, 질소 가스(N<sub>2</sub> 1.5 atm)는 1200℃부터 도입하였다. 또한 접합면과 수직인 방향으로부터 질화알루미늄 소결체끼리를 누르도록 가압하였다. 가압은, 압력 4 MPa로 행하고, 1200℃부터 시작하여, 접합 온도 1450℃로 유지하고 있는 동안 계속하고, 700℃로 냉각한 시점에서 종료하였다. 접합제는 54 중량% CaO-46 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성비가 되도록 탄산칼슘과 알루미늄 분말을 소량의 물에 혼합하여 페이스트형으로 한 것을 이용하였다. 또한 접합부의 직경은 72 mm이다. 이렇게 하여, 세라믹스 플레이트와 통형 샤프트를 접합한 후, 세라믹스 플레이트의 전극 노출부에 금납을 이용하여, 니켈제 급전 로드를 코바 금속을 개재시켜 접속 단자에 납땜 접합하였다.
- [0169] 본 발명의 특정한 실시형태를 설명했지만, 본 발명은 이들 특정한 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 청구범위의 범위에서 멀어지지 않고, 여러 가지의 변경이나 개변을 하면서 실시할 수 있다.

**도면**

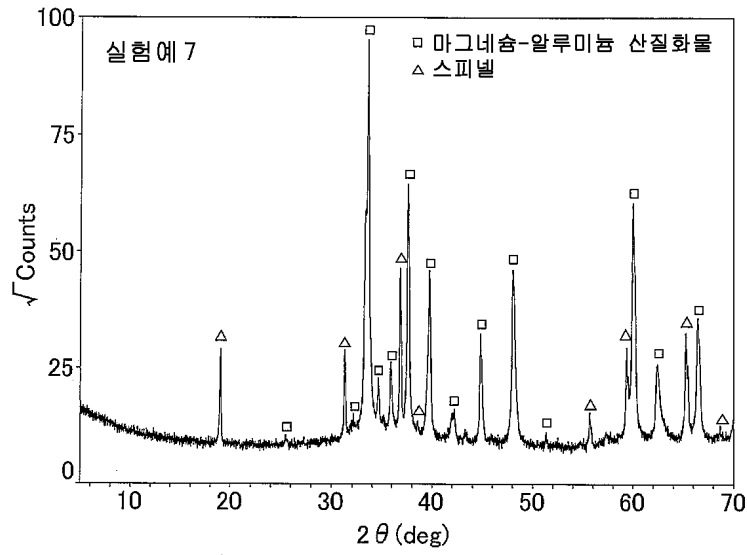
**도면1**



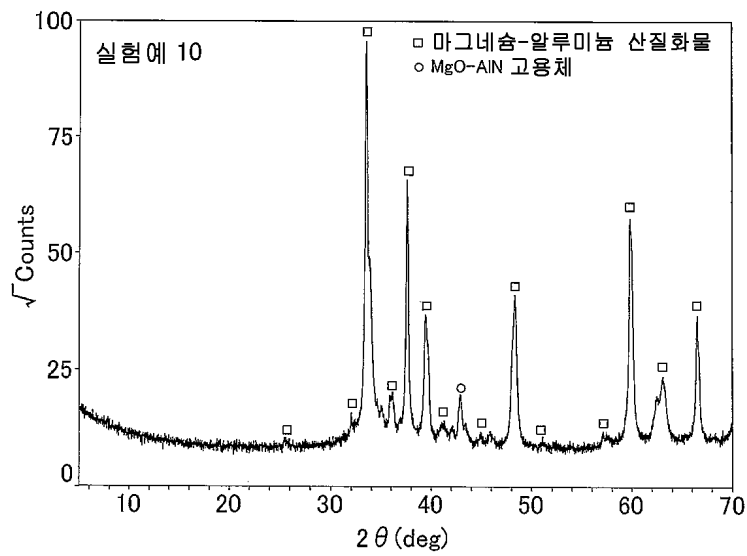
도면2



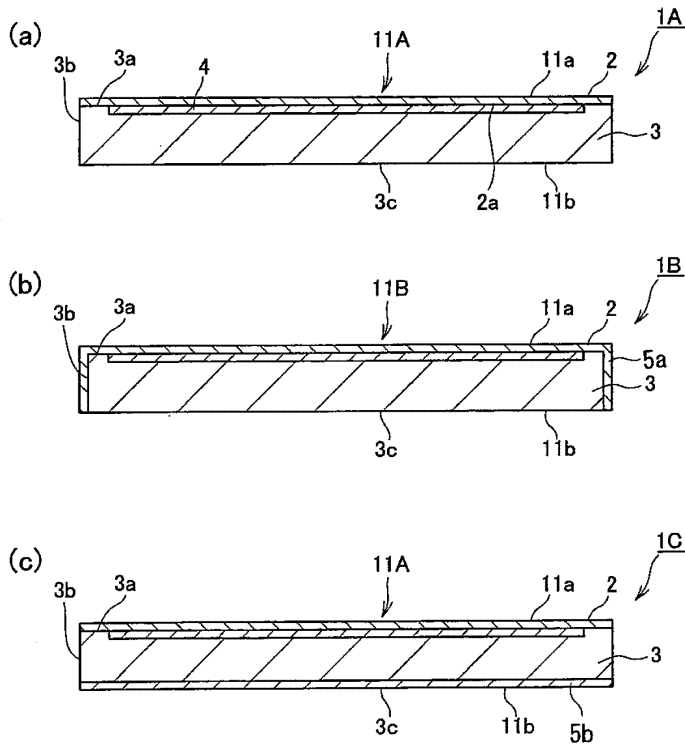
도면3



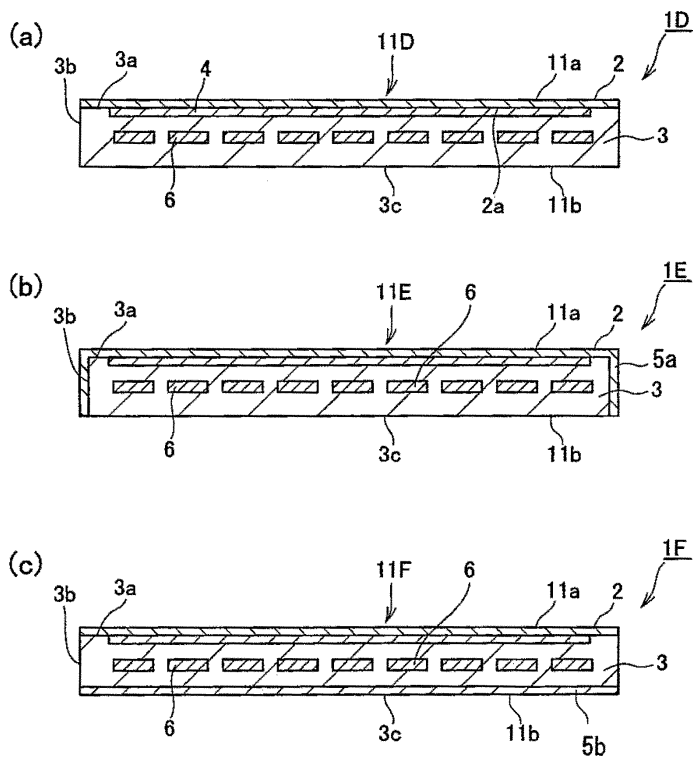
도면4



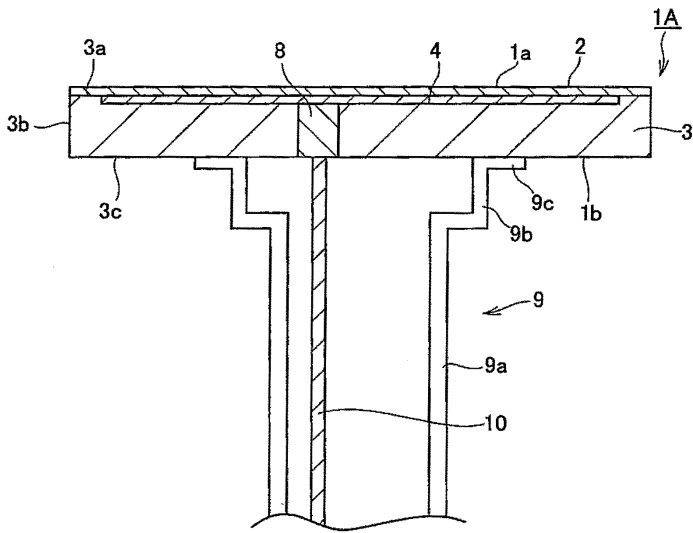
도면5



도면6



도면7



도면8

