(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0053851
(43) 공개일자 2025년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/08 (2006.01) *C01F 17/218* (2020.01)
C23C 14/02 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
C23C 14/48 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01) *C25D 11/18* (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/083 (2013.01)
C01F 17/218 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2025-7004562
(22) 출원일자(국제) 2023년06월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/022986
(87) 국제공개번호 WO 2024/038674
국제공개일자 2024년02월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-131021 2022년08월19일 일본(JP)
JP-P-2022-175428 2022년11월01일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
츠바사 사이언스 가부시키가이샤
일본 가나가와 요코하마시 고호쿠쿠 시노하라다이마치 36-34
(72) 발명자
오가와 슈헤이
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5-1 에이지씨 가부시키가이샤 내
오가와 도모노리
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5-1 에이지씨 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상욱, 최희준, 이석재

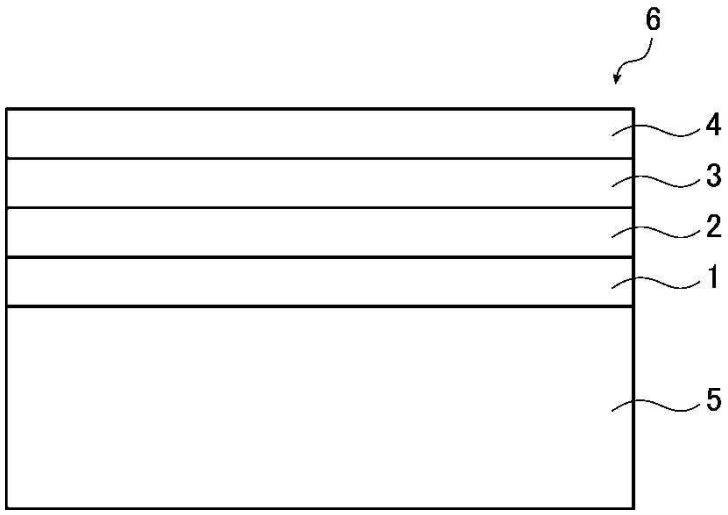
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **이트륨질 보호막 및 그의 제조 방법 그리고 부재**

(57) 요 약

내플라스마성 및 외관이 우수한 이트륨질 보호막을 제공한다. 산화이트륨을 함유하고, 기공률이 0.5체적% 미만이고, 비커스 경도가 800HV 이상인, 이트륨질 보호막을 제공한다. 이 이트륨질 보호막은, 두께가 0.3㎛ 이상, 결정자 크기가 40㎚ 이하, Y_2O_3의 (222)면의 배향도가 50% 이상, 수소 원자수가 5.0×10^{21}개/㎤ 이하, 압축 응력이 100 내지 1700MPa인 것이 바람직하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/024 (2013.01)
C23C 14/24 (2013.01)
C23C 14/48 (2013.01)
C23C 16/4404 (2013.01)
C23C 16/50 (2013.01)
C25D 11/18 (2013.01)
H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/31 (2021.01)

(72) 발명자
이시카와 미치오
일본 2220024 가나가와켄 요코하마시 고호쿠쿠 시노하라다이마치 36-34 츠바사 사이언스 가부시키가이샤 내
다니무라 미치오
일본 2220024 가나가와켄 요코하마시 고호쿠쿠 시노하라다이마치 36-34 츠바사 사이언스 가부시키가이샤 내
오카다 히데카즈
일본 2220024 가나가와켄 요코하마시 고호쿠쿠 시노하라다이마치 36-34 츠바사 사이언스 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화이트륨을 함유하고,

기공률이 0.5체적% 미만이고,

비커스 경도가 800HV 이상인, 이트륨질 보호막.

청구항 2

제1항에 있어서, 두께가 0.3㎛ 이상인, 이트륨질 보호막.

청구항 3

제1항에 있어서, 두께가 15㎛ 이하인, 이트륨질 보호막.

청구항 4

제1항에 있어서, 결정자 크기가 40㎚ 이하인, 이트륨질 보호막.

청구항 5

제1항에 있어서, 결정자 크기가 6㎚ 이상인, 이트륨질 보호막.

청구항 6

제1항에 있어서, Y_2O_3의 (222)면의 배향도가 50% 이상인, 이트륨질 보호막.

청구항 7

제1항에 있어서, 수소 원자수가 5.0×10^{21}개/㎤ 이하인, 이트륨질 보호막.

청구항 8

제1항에 있어서, 압축 응력이 100 내지 1700MPa인, 이트륨질 보호막.

청구항 9

기재와,

상기 기재의 표면인 성막면에 배치된, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 이트륨질 보호막을 갖는 부재.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 기재가, 카본, 세라믹스 및 금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 구성되고,

상기 세라믹스가, 유리, 석영, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 근청석, 산화이트륨, 탄화규소, Si 함침 탄화규소, 질화규소, 사이알론 및 산질화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고,

상기 금속이, 알루미늄 및 알루미늄을 함유하는 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 부재.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 기재가, 산화알루미늄으로 구성되는, 부재.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 기재가, 석영으로 구성되는, 부재.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 성막면의 표면 조도가, 산술 평균 조도 Ra로, 1.0㎛ 미만인, 부재.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 성막면의 표면 조도가, 산술 평균 조도 Ra로, 0.01㎛ 이상인, 부재.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 성막면의 최대 길이가 30㎜ 이상인, 부재.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 기재와 상기 이트륨질 보호막 사이에, 1층 이상의 하지층을 갖고,

상기 하지층은 Al_2O_3, SiO_2, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, La_2O_3, Nd_2O_3, Yb_2O_3, Eu_2O_3 및 Gd_2O_3으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하는, 부재.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 기재와 상기 이트륨질 보호막 사이에, 2층 이상의 상기 하지층을 갖고, 상기 산화물은, 인접하는 상기 하지층끼리 서로 다른, 부재.

청구항 18

제9항에 있어서, 상기 기재가, 상기 성막면으로서, 최대 길이를 규정하는 제1 성막면과, 상기 제1 성막면과는 다른 제2 성막면을 갖고,

상기 제1 성막면과 상기 제2 성막면이 이루는 각이, 20° 내지 120°이고,

상기 성막면의 전체 면적에 대한 상기 제2 성막면의 면적의 비율이 60% 이하인, 부재.

청구항 19

제9항에 있어서, 플라스마 에칭 장치 또는 플라스마 CVD 장치의 내부에서 사용되는, 부재.

청구항 20

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 이트륨질 보호막을 제조하는 방법이며, 진공 중에 있어서, 산소, 아르곤, 네온, 크립톤 및 크세논으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 이온을 조사하면서, 증발원을 증발시켜서 기재에 부착시키고,

상기 증발원으로서, Y_2O_3을 사용하는, 이트륨 질 보호막의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 증발원을 상기 기재에 부착시키기 전에,

상기 기재를 300℃ 이상에서 가열하는, 이트륨 질 보호막의 제조 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 증발원을 상기 기재에 부착시키기 전에,

상기 기재의 표면에, 1층 이상의 하지층을 형성하고,

상기 하지층은, Al_2O_3, SiO_2, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, La_2O_3, Nd_2O_3, Yb_2O_3, Eu_2O_3 및 Gd_2O_3으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하는, 이트륨질 보호막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 이트륨질 보호막 및 그의 제조 방법 그리고 부재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 디바이스를 제조할 때, 예를 들어 챔버 내에 있어서, 할로겐계 가스의 플라스마를 사용한 건식 에칭에 의해 반도체 기판(실리콘 웨이퍼)의 표면을 미세 가공하거나, 건식 에칭 후에 반도체 기판을 취출한 챔버 내를 산소 가스의 플라스마를 사용하여 클리닝하거나 한다.

[0003] 이때, 챔버 내에 있어서 플라스마에 노출된 부재는 부식되고, 부식된 부재로부터 부식 부분이 입자상으로 탈락하는 경우가 있다. 탈락한 입자(파티클)는, 반도체 기판에 부착하여, 회로에 결함을 초래하는 이물이 될 수 있다.

[0004] 그래서, 종래, 플라스마에 노출되는 부재를 보호하는 보호막으로서, 산화이트륨(Y_2O_3)을 함유하는 보호막(이트륨질 보호막)이 알려져 있다.

[0005] 특허문헌 1에는, 용사에 의해 형성되는, 산화이트륨을 함유하는 용사 피막이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2018-76546호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들이 검토한바, 종래의 이트륨질 보호막은, 내플라스마성(플라스마에 대한 내식성)이 불충분한 경우가 있는 것을 알 수 있었다.

[0008] 또한, 이트륨질 보호막의 외관에 불량이 발생한 경우(예를 들어, 이트륨질 보호막에, 크랙이 발생하였거나, 주름이 발생하였거나 하는 경우)가 있다. 이 경우, 용도에 따라서는, 이트륨질 보호막을, 그대로 사용하는 것은 적합하지 않다.

[0009] 본 발명은, 이상의 점을 감안하여 이루어진 것이고, 내플라스마성 및 외관이 우수한 이트륨질 보호막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 하기 구성을 채용함으로써, 상기 목적이 달성되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하의 [1] 내지 [22]를 제공한다.

[0012] [1] 산화이트륨을 함유하고, 기공률이 0.5체적% 미만이고, 비커스 경도가 800HV 이상인, 이트륨질 보호막.

[0013] [2] 두께가 0.3㎛ 이상인, 상기 [1]에 기재된 이트륨질 보호막.

[0014] [3] 두께가 15㎛ 이하인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 이트륨질 보호막.

[0015] [4] 결정자 크기가 40㎚ 이하인, 상기 [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막.

[0016] [5] 결정자 크기가 6㎚ 이상인, 상기 [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막.

[0017] [6] Y_2O_3의 (222)면의 배향도가 50% 이상인, 상기 [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막.

[0018] [7] 수소 원자수가 5.0×10^{21}개/㎤ 이하인, 상기 [1] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막.

[0019] [8] 압축 응력이 100 내지 1700MPa인, 상기 [1] 내지 [7]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막.

[0020] [9] 기재와, 상기 기재의 표면인 성막면에 배치된, 상기 [1] 내지 [8]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막을 갖는 부재.

[0021] [10] 상기 기재가, 카본, 세라믹스 및 금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 구성되고, 상기 세라믹스가, 유리, 석영, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 근청석, 산화이트륨, 탄화규소, Si 함침 탄화규소, 질화규소, 사이알론 및 산질화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고, 상기 금속이, 알루미늄 및 알루미늄을 함유하는 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 상기 [9]에 기재된 부재.

[0022] [11] 상기 기재가, 산화알루미늄으로 구성되는, 상기 [9]에 기재된 부재.

[0023] [12] 상기 기재가, 석영으로 구성되는, 상기 [9]에 기재된 부재.

[0024] [13] 상기 성막면의 표면 조도가, 산술 평균 조도 Ra로, 1.0㎛ 미만인, 상기 [9] 내지 [12]의 어느 것에 기재된 부재.

[0025] [14] 상기 성막면의 표면 조도가, 산술 평균 조도 Ra로, 0.01㎛ 이상인, 상기 [9] 내지 [13]의 어느 것에 기재된 부재.

[0026] [15] 상기 성막면의 최대 길이가 30㎜ 이상인, 상기 [9] 내지 [14]의 어느 것에 기재된 부재.

[0027] [16] 상기 기재와 상기 이트륨질 보호막 사이에, 1층 이상의 하지층을 갖고, 상기 하지층은 Al_2O_3, SiO_2, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, La_2O_3, Nd_2O_3, Yb_2O_3, Eu_2O_3 및 Gd_2O_3으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하는, 상기 [9] 내지 [15]의 어느 것에 기재된 부재.

[0028] [17] 상기 기재와 상기 이트륨질 보호막 사이에, 2층 이상의 상기 하지층을 갖고, 상기 산화물은, 인접하는 상기 하지층끼리 서로 다른, 상기 [16]에 기재된 부재.

[0029] [18] 상기 기재가, 상기 성막면으로서, 최대 길이를 규정하는 제1 성막면과, 상기 제1 성막면과는 다른 제2 성막면을 갖고, 상기 제1 성막면과 상기 제2 성막면이 이루는 각이, 20° 내지 120°이고, 상기 성막면의 전체 면적에 대한 상기 제2 성막면의 면적의 비율이 60% 이하인, 상기 [9] 내지 [17]의 어느 것에 기재된 부재.

[0030] [19] 플라스마 에칭 장치 또는 플라스마 CVD 장치의 내부에서 사용되는, 상기 [9] 내지 [18]의 어느 것에 기재된 부재.

[0031] [20] 상기 [1] 내지 [8]의 어느 것에 기재된 이트륨질 보호막을 제조하는 방법이며, 진공 중에 있어서, 산소, 아르곤, 네온, 크립톤 및 크세논으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 이온을 조사하면서, 증발원을 증발시켜서 기재에 부착시키고, 상기 증발원으로서, Y_2O_3을 사용하는, 이트륨질 보호막의 제조 방법.

[0032] [21] 상기 증발원을 상기 기재에 부착시키기 전에, 상기 기재를 300℃ 이상에서 가열하는, 상기 [20]에 기재된 이트륨질 보호막의 제조 방법.

[0033] [22] 상기 증발원을 상기 기재에 부착시키기 전에, 상기 기재의 표면에, 1층 이상의 하지층을 형성하고, 상기 하지층은, Al_2O_3, SiO_2, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, La_2O_3, Nd_2O_3, Yb_2O_3, Eu_2O_3 및 Gd_2O_3으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하는, 상기 [20] 또는 [21]에 기재된 이트륨질 보호막의 제조 방법.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, 내플라스마성 및 외관이 우수한 이트륨질 보호막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 부재의 일례를 도시하는 모식도이다.

도 2는, 링상의 기재 절반을 절결하여 도시하는 모식도이다.

도 3은, 다른 링상의 기재의 단면의 일부를 도시하는 모식도이다.

도 4는, 또 다른 링상의 기재의 단면의 일부를 도시하는 모식도이다.

도 5는, 이트륨질 보호막의 제조에 사용하는 장치를 도시하는 모식도이다.

도 6은, 예 1의 이트륨질 보호막의 XRD 패턴이다.

도 7은, 예 1의 이트륨질 보호막의 표면 SEM 사진이다.

도 8은, 예 1의 이트륨질 보호막의 단면 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명에 있어서의 용어의 의미는, 이하와 같다.

[0037] 「내지」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0038] [이트륨질 보호막]

[0039] 본 실시 형태의 이트륨질 보호막은, 산화이트륨을 함유하고, 기공률이 0.5체적% 미만이고, 비커스 경도가 800HV 이상이다.

[0040] 이하, 이트륨질 보호막을 단순히 「보호막」이라고도 하고, 본 실시 형태의 이트륨질 보호막(보호막)을 「본 보호막」이라고도 한다.

[0041] 본 보호막은, 내플라스마성 및 외관이 우수하다.

[0042] 이하, 본 보호막에 대해서, 보다 상세하게 설명한다.

[0043] <비커스 경도>

[0044] 본 보호막의 내플라스마성이 우수하다는 이유로, 본 보호막의 비커스 경도는 800HV 이상이고, 1000HV 이상이 바람직하고, 1100HV 이상이 보다 바람직하고, 1200HV 이상이 더욱 바람직하고, 1250HV 이상이 특히 바람직하고, 1300HV 이상이 가장 바람직하다.

[0045] 한편, 본 보호막의 비커스 경도는, 예를 들어 1800HV 이하이고, 1600HV 이하가 바람직하다.

[0046] 비커스 경도를 상기 범위로 하기 위해서는, 후술하는 방법(본 제조 방법)에 의해 보호막을 제조하는 것이 바람직하다.

[0047] 보호막의 비커스 경도는, JIS Z 2244에 준거하여, 구한다.

[0048] 보다 상세하게는, 본 보호막의 비커스 경도는, 마이크로비커스 경도 시험기(HM-220, 미츠토요사제)를 사용하여, 대면각 136° 의 다이아몬드 압자에 의해, 시험력 0.049N을 부하했을 때에 구해지는 비커스 경도(HV0.005)이다.

[0049] <기공률>

[0050] 본 보호막의 내플라스마성 및 외관이 우수하다는 이유로, 본 보호막의 기공률은, 0.5체적% 미만이고, 0.3체적% 이하가 바람직하고, 0.2체적% 이하가 보다 바람직하고, 0.1체적% 이하가 더욱 바람직하다.

[0051] 기공률을 상기 범위로 하기 위해서는, 후술하는 방법(본 제조 방법)에 의해 보호막을 제조하는 것이 바람직하다.

[0052] 보호막의 기공률은, 다음과 같이 구한다.

[0053] 먼저, 수렴 이온빔(FIB)을 사용하여, 보호막 및 후술하는 기재의 일부에 대하여 보호막의 표면으로부터 기재를 향하여, 52° 의 각도로 두께 방향으로 슬로프 가공을 실시하여, 단면을 노출시킨다. 노출한 단면을, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여, 20000배의 배율로 관찰하고, 그 단면 화상을 촬영한다.

[0054] 단면 화상은, 복수의 개소에 있어서 촬영한다. 구체적으로는, 예를 들어 보호막 및 기재가 원 형상인 경우에는, 보호막의 표면(또는 기재의 표면)의 중앙의 1점과, 외주로부터 10㎜ 이격된 위치에 있는 4점의 계 5점에 있어서 촬영하고, 단면 화상의 크기는, 6㎛×5㎛로 한다. 보호막의 두께가 5㎛ 이상인 경우에는, 보호막의 단면을 두께 방향으로 모두 관찰할 수 있도록, 복수의 촬영 개소에 있어서, 각각, 단면 화상을 촬영한다.

[0055] 계속해서, 얻어진 단면 화상을, 화상 해석 소프트웨어(ImageJ, National Institute of Health사제)를 사용하여 해석함으로써, 단면 화상 중의 기공 부분의 면적을 특정한다. 보호막의 전체 단면 면적에 대한 기공 부분의 면

적의 비율을 산출하고, 이것을, 보호막의 기공률(단위: 체적%)로 간주한다. 또한, 화상 해석 소프트웨어에 의해 검출할 수 없을 만큼 미세한 기공(구멍 직경이 20㎚ 이하인 기공)에 대해서는, 그의 면적을 0으로 간주한다.

[0056] <조성>

[0057] 본 보호막은, 산화이트륨(Y_2O_3)을 함유한다. 본 보호막의 Y_2O_3 함유량은, 95질량% 이상이 바람직하고, 98질량% 이상이 보다 바람직하고, 100질량%가 더욱 바람직하다.

[0058] 후술하는 방법(본 제조 방법)에 의해 제조되는 보호막은, 실질적으로 Y_2O_3만으로 이루어지고, 그의 Y_2O_3 함유량은 상기 범위를 만족시키는 것으로 한다.

[0059] <배향도>

[0060] 보호막을 대면적화하는 경우, 보호막 중에 크랙(주름을 포함한다. 이하 마찬가지)이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 보호막의 Y_2O_3의 (222)면의 배향도(이하, 단순히 「배향도」라고도 한다)은, 높은 쪽이 바람직하다.

[0061] 구체적으로는, 배향도는 50% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하고, 80% 이상이 더욱 바람직하다.

[0062] 배향도를 상기 범위로 하기 위해서는, 후술하는 방법(본 제조 방법)에 의해 보호막을 제조하는 것이 바람직하다.

[0063] 배향도는, 보호막의 XRD 패턴(도 6 참조)에 있어서, Y_2O_3의 각 면의 피크 강도의 합계를 100으로 한 경우에 있어서의, (222)면의 피크 강도의 비율(단위: %)이다.

[0064] 보호막의 XRD 패턴은, X선 회절 장치(D8 DISCOVER Plus, Bruker사제)를 사용하여, 하기 조건에서, 미소부 2D(2차원) 모드에서, XRD 측정함으로써 얻어진다.

[0065] ·X선원: CuKα선(출력: 45kV, 전류: 120mA)

[0066] ·주사 범위: 2Θ=10° 내지 80°

[0067] ·스텝 시간: 0.2s/step

[0068] ·스캔 스피드: 10°/min

[0069] ·스텝 폭: 0.02°

[0070] ·검출기: 멀티 모드 검출기 EIGER(2D 모드)

[0071] ·입사측 광학계: 다층막 미러+1.0㎜φ 마이크로 슬릿+1.0㎜φ 콜리메이터

[0072] ·수광측 광학계: OPEN

[0073] <결정자 크기>

[0074] 상술한 바와 같이, 예를 들어 플라스마에 노출된 부재로부터 탈락한 입자(파티클)는 반도체 기판에 부착하여, 회로에 결함을 초래하는 이물이 될 수 있다.

[0075] 이때, 파티클의 사이즈가 작을수록, 결함의 발생을 억제할 수 있다.

[0076] 따라서, 본 보호막의 결정자 크기는, 40㎚ 이하가 바람직하고, 30㎚ 이하가 보다 바람직하고, 20㎚ 이하가 더욱 바람직하고, 15㎚ 이하가 보다 더 바람직하고, 11㎚ 이하가 특히 바람직하고, 10㎚ 이하가 특히 더 바람직하고, 9㎚ 이하가 매우 바람직하고, 8㎚ 이하가 가장 바람직하다.

[0077] 한편, 본 보호막의 결정자 크기는, 2㎚ 이상이 바람직하고, 6㎚ 이상이 보다 바람직하고, 7㎚ 이상이 더욱 바람직하다.

[0078] 결정자 크기를 상기 범위로 하기 위해서는, 후술하는 방법(본 제조 방법)에 의해 보호막을 제조하는 것이 바람직하다.

[0079] 보호막에 있어서의 결정자 크기는, 경면 연마한 보호막의 XRD 측정에 의해 얻어지는 XRD 패턴의 데이터에 기초하여, 쉐러의 식을 사용하여 구한다.

[0080] <두께>

[0081] 본 보호막의 두께는, 예를 들어 0.3㎛ 이상이고, 1.0㎛ 이상이 바람직하고, 1.5㎛ 이상이 보다 바람직하고, 5㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 10㎛ 이상이 특히 바람직하고, 15㎛ 이상이 가장 바람직하다.

[0082] 한편, 본 보호막의 두께는, 예를 들어 300㎛ 이하이고, 200㎛ 이하가 바람직하고, 100㎛ 이하가 보다 바람직하고, 50㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 30㎛ 이하가 특히 바람직하다. 본 보호막의 두께는, 10㎛ 이하여도 된다.

[0083] 보호막의 두께는, 다음과 같이 측정한다.

[0084] 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 보호막의 단면을 관찰하고, 보호막의 두께를 임의의 5점으로 측정하고, 측정한 5점의 평균값을, 이 보호막의 두께(단위: ㎛)로 간주한다.

[0085] <수소 원자수>

[0086] 본 보호막의 수소 원자수는 적은 것이 바람직하다. 이에 의해, 본 보호막의 내플라스마성이 보다 우수하다.

[0087] 이 이유는, 다음과 같이 추측된다. 즉, 보호막 중의 수소가 많으면, 이 수소가, 플라스마(또는 플라스마의 발생에 사용하는 가스)에 포함되는 불소와 반응하기 쉽고, 그 결과, 보호막이 손상되기 쉽다. 한편으로, 보호막 중의 수소가 적으면, 상대적으로, 불소와의 반응이 감소하여, 보호막의 손상이 억제된다.

[0088] 구체적으로는, 본 보호막의 수소 원자수(막 내 수소 원자수)는, 5.0×10^{21}개/㎤ 이하가 바람직하고, 4.5×10^{21}개/㎤ 이하가 보다 바람직하고, 3.5×10^{21}개/㎤ 이하가 더욱 바람직하고, 3.0×10^{21}개/㎤ 이하가 보다 더 바람직하고, 2.5×10^{21}개/㎤ 이하가 특히 바람직하고, 2.3×10^{21}개/㎤ 이하가 가장 바람직하다.

[0089] 또한, 보호막 중의 수소는, 후술하는 기재 중에 포함되는 수분의 영향일 가능성이 높다.

[0090] 특히, 기재의 재질이 세라믹스인 경우, 보호막의 형성 전에 기재를 가열(사전 가열)함으로써, 형성되는 보호막의 수소 원자수를 저감할 수 있다.

[0091] 그 밖에, 보호막의 수소 원자수를 적게 하는 방법에 대해서는, 후술한다.

[0092] 한편, 본 보호막의 수소 원자수는, 0.1×10^{21}개/㎤ 이상이 바람직하고, 0.5×10^{21}개/㎤ 이상이 보다 바람직하다.

[0093] 보호막의 수소 원자수는, 2차 이온 질량 분석 장치(형식 IMS-6f, 아메텍사제)를 사용하여, 1차 이온종 Cs^+, 1차 가속 전압 15.0kV, 검출 영역 φ8㎛ 측정 깊이 500㎚의 조건에서 구한다.

[0094] <압축 응력>

[0095] 본 보호막의 응력(막내 응력, 잔류 응력)은 인장 응력이 아닌, 압축 응력이 바람직하다.

[0096] 본 보호막의 압축 응력은, 100MPa 이상이 바람직하고, 200MPa 이상이 보다 바람직하고, 300MPa 이상이 더욱 바람직하다.

[0097] 한편, 본 보호막의 압축 응력은, 1700MPa 이하가 바람직하고, 1600MPa 이하가 보다 바람직하고, 1500MPa 이하가 더욱 바람직하다.

[0098] 보호막의 압축 응력은, 다음과 같이 구한다.

[0099] 석영 유리제의 기판에, 보호막을 형성하고, 형성한 보호막의 표면 형상을 표면 형상 측정 장치(서프콤 NEX 241 SD2-13, 도쿄 세이미쯔사제)를 사용하여 측정하고, Stoney의 식(하기 식)으로부터, 보호막의 압축 응력(막 응력 σ)을 구한다.

[0100] Stoney의 식은, 이하와 같이 표시된다.

[0101] $\sigma=Yd^2/6(1-\upsilon)t\times8h/c^2+4h2$

[0102] 상기 식 중, σ: 막 응력, Y: 기판의 영률, d: 기판의 두께, υ: 기판의 푸아송비, t: 보호막의 두께, h: 휨양, c: 곡률 반경이다.

[0103] [부재]

[0104] 도 1은, 부재(6)의 일례를 도시하는 모식도이다.

[0105] 부재(6)는, 기재(5) 및 이트륨질 보호막(4)을 갖는다.

[0106] 기재(5)와 이트륨질 보호막(4) 사이에는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 하지층(하지층(1), 하지층(2) 및 하지층(3))이 배치되어 있어도 된다. 단, 하지층은, 3층에 한정되지 않는다.

[0107] 본 실시 형태의 부재(이하, 「본 부재」라고도 한다)는, 이트륨질 보호막으로서, 상술한 본 보호막을 갖는다.

[0108] 본 부재는, 그 표면이 본 보호막으로 덮여 있기 때문에, 본 보호막과 마찬가지로, 내플라스마성이 우수하다.

[0109] 이하, 본 부재가 구비하는 각 부에 대해서, 상세하게 설명한다.

[0110] <기재>

[0111] 기재는, 적어도, 이트륨질 보호막(또는, 후술하는 하지층)이 형성되는 표면을 갖는다. 이 표면을, 이하, 편의적으로 「성막면」이라고 칭하는 경우가 있다.

[0112] 《재질》

[0113] 기재의 재질은, 부재의 용도 등에 따라, 적절히 선택된다.

[0114] 기재는, 예를 들어 카본(C), 세라믹스 및 금속으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 구성된다.

[0115] 여기서, 세라믹스는, 예를 들어 유리(소다석회 유리 등), 석영, 산화알루미늄(Al_2O_3), 질화알루미늄(AlN), 근청석, 산화이트륨, 탄화규소(SiC), Si 함침 탄화규소, 질화규소(SiN), 사이알론 및 산질화알루미늄(AlON)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0116] Si 함침 탄화규소는, Si 단체를, 가열하여 용융시켜, 탄화규소(SiC)에 함침시킴으로써 얻어진다.

[0117] 금속은, 예를 들어 알루미늄(Al) 및 알루미늄(Al)을 함유하는 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0118] 《형상》

[0119] 기재의 형상으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 평판상, 링상, 돔상, 오목형 또는 볼록형을 들 수 있고, 부재의 용도 등에 따라, 적절히 선택된다.

[0120] 《성막면의 표면 조도》

[0121] 기재의 성막면의 표면 조도는, 후술하는 이유로, 산술 평균 조도 Ra로서, 1.0㎛ 미만이 바람직하고, 0.6㎛ 이하가 보다 바람직하고, 0.3㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 0.1㎛ 이하가 보다 더 바람직하고, 0.08㎛ 이하가 특히 바람직하고, 0.05㎛ 이하가 특히 더 바람직하고, 0.01㎛ 이하가 매우 바람직하고, 0.005㎛ 이하가 가장 바람직하다.

[0122] 한편, 기재의 성막면의 표면 조도는, 산술 평균 조도 Ra로서, 0.01㎛ 이상이 바람직하고, 0.05㎛ 이상이 보다 바람직하고, 0.1㎛ 이상이 더욱 바람직하다.

[0123] 성막면의 표면 조도(산술 평균 조도 Ra)는, JIS B 0601: 2001에 준거하여 측정한다.

[0124] 《성막면의 최대 길이》

[0125] 기재의 성막면의 최대 길이는, 30㎜ 이상이 바람직하고, 100㎜ 이상이 보다 바람직하고, 200㎜ 이상이 더욱 바람직하고, 300㎜ 이상이 보다 더 바람직하고, 500㎜ 이상이 특히 바람직하고, 800㎜ 이상이 매우 바람직하고, 1000㎜ 이상이 가장 바람직하다.

[0126] 또한, 「최대 길이」란, 성막면이 갖는 최대의 길이를 의미한다. 구체적으로는, 예를 들어 성막면이 평면으로 보아 원인 경우에는 그의 직경이고, 평면으로 보아 링인 경우에는 그의 외경이고, 평면으로 보아 사각형인 경우에는 최대의 대각선의 길이이다.

[0127] 한편, 성막면의 최대 길이는, 예를 들어 2000㎜ 이하이고, 1500㎜ 이하가 바람직하다.

[0128] 도 2는, 링상의 기재(5)의 절반을 절결하여 도시하는 모식도이다.

[0129] 도 2에 도시하는 기재(5)에 대해서, 예를 들어 외경 D_1이 100㎜, 내경 D_2가 90㎜, 두께 t가 5㎜인 경우, 그의 최대 길이는 100㎜이다.

[0130] 기재(5)는, 성막면(7)을 갖지만, 도 2에 도시하는 바와 같이, 최대 길이(외경 D_1)을 규정하는 제1 성막면(7a)과, 제1 성막면(7a)은 다른 제2 성막면(7b)을 갖고 있어도 된다.

[0131] 성막면(7)의 전체 면적에 대한, 제2 성막면(7b)의 면적의 비율은, 예를 들어 60% 이하이다.

[0132] 도 3은, 다른 링상의 기재(5)의 단면의 일부를 도시하는 모식도이다.

[0133] 도 3에 도시하는 바와 같이, 기재(5)는, 복수의 제2 성막면(7b)을 갖고 있어도 된다.

[0134] 도 4는, 또 다른 링상의 기재(5)의 단면의 일부를 도시하는 모식도이다.

[0135] 제1 성막면(7a)과 제2 성막면(7b)이 이루는 각은, 예를 들어 20° 내지 120°이다. 도 4에 도시하는 기재(5)에 있어서, 제1 성막면(7a)과, 제1 성막면(7a)에 접속하는 제2 성막면(7b)이 이루는 각은, 약 30°이다.

[0136] <하지층>

[0137] 상술한 바와 같이, 기재와 이트륨질 보호막 사이에는, 1층 이상의 하지층이 배치되어 있어도 된다.

[0138] 하지층을 형성함으로써, 이트륨질 보호막의 인장 응력이 완화되어서 압축 응력이 발생하거나, 이트륨질 보호막의 기재에 대한 밀착성이 증가하거나 한다.

[0139] 하지층의 층수는, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 5층 이하가 바람직하고, 4층 이하가 보다 바람직하고, 3층 이하가 더욱 바람직하고, 2층 이하가 특히 바람직하고, 1층이 가장 바람직하다.

[0140] 하지층은, 아몰퍼스막 또는 미결정막인 것이 바람직하다.

[0141] 하지층은, Al_2O_3, SiO_2, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, La_2O_3, Nd_2O_3, Yb_2O_3, Eu_2O_3 및 Gd_2O_3로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 산화물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0142] 기재와 이트륨질 보호막 사이에, 2층 이상의 하지층이 배치되는 경우, 하지층의 산화물은, 인접하는 하지층끼리, 서로 다른 것이 바람직하다.

[0143] 인접하는 하지층끼리 산화물이 서로 다른 경우란, 구체적으로는, 예를 들어 하지층(1)의 산화물이 「SiO_2」, 하지층(2)의 산화물이 「Al_2O_3+SiO_2」, 하지층(3)의 산화물이 「Al_2O_3」인 경우를 들 수 있다.

[0144] 하지층의 두께는, 각각 0.1㎛ 이상이 바람직하고, 0.4㎛ 이상이 보다 바람직하고, 0.8㎛ 이상이 더욱 바람직하다.

[0145] 한편, 하지층의 두께는, 각각 예를 들어 15㎛ 이하이고, 10㎛ 이하가 바람직하고, 7㎛ 이하가 보다 바람직하고, 3㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0146] 하지층의 두께는, 이트륨질 보호막의 두께와 마찬가지로 측정한다.

[0147] <부재의 용도>

[0148] 본 부재는, 예를 들어 반도체 디바이스 제조 장치(플라스마 에칭 장치, 플라스마 CVD 장치 등)의 내부에 있어서, 천장판 등의 부재로서 사용된다.

[0149] 단, 본 부재의 용도는 이것에 한정되지 않는다.

[0150] [이트륨질 보호막 및 부재의 제조 방법]

[0151] 이어서, 본 실시 형태의 이트륨질 보호막을 제조하는 방법(이하, 「본 제조 방법」이라고도 한다)을 설명한다. 본 제조 방법은, 상술한 본 부재를 제조하는 방법이기도 하다.

[0152] 본 제조 방법은, 소위, 이온 어시스트 증착(IAD)법이다.

[0153] 개략적으로는, 진공 중에 있어서, 이온을 조사하면서, 증발원(Y_2O_3)을 증발시켜서 기재에 부착시킴으로써, Y_2O_3을 함유하는 이트륨질 보호막을 형성한다.

[0154] 본 제조 방법에 의하면, 이트륨질 보호막을, 매우 치밀하게 형성할 수 있다. 즉, 얻어지는 이트륨질 보호막은, 기공률이 작다. 또한, 결정자 크기도 작다.

[0155] 그런데, 이트륨질 보호막은, 두께가 증가할수록, 크랙이 생기기 쉽다.

[0156] 또한, 성막면이 대면적화함으로써, 그의 성막면에 형성되는 이트륨질 보호막도 대면적화한다. 그 경우도, 이트륨질 보호막에는 크랙이 생기기 쉽다.

[0157] 그러나, 본 제조 방법에 의하면, 치밀하고 딱딱한 이트륨질 보호막이 얻어진다.

[0158] 또한, 하지층을 형성하는 경우에는, 이트륨질 보호막의 인장 응력이 완화된다.

[0159] 이 때문에, 본 제조 방법에 의해 얻어지는 이트륨질 보호막은, 두께가 증가하거나 대면적화하거나 해도, 크랙이 생기기 어렵다.

[0160] 또한, 기재의 성막면의 표면 조도(산술 평균 조도 Ra)는, 상술한 범위가 바람직하다. 이에 의해, 형성되는 이트륨질 보호막은, 보다 치밀하고 딱딱해지고, 또한, 크랙이 생기기 어렵다.

[0161] 또한, 용사법, 에어로졸 데포지션(AD)법, 이온 플레이팅(IP)법 등의 방법으로는, 얻어지는 이트륨질 보호막에 기공이 많이 잔존하기 쉽다.

[0162] <장치 구성>

[0163] 본 제조 방법을, 도 5에 기초하여, 보다 상세하게 설명한다.

[0164] 도 5는, 이트륨질 보호막의 제조에 사용하는 장치를 도시하는 모식도이다.

[0165] 도 5에 도시하는 장치는, 챔버(11)를 갖는다. 챔버(11)의 내부는, 진공 펌프(도시하지 않음)를 구동하여 배기함으로써, 진공으로 할 수 있다.

[0166] 챔버(11)의 내부에는, 도가니(12) 및 도가니(13)와, 이온 건(14)이 배치되고, 이들의 상방에는, 홀더(17)가 배치되어 있다.

[0167] 홀더(17)는, 지지 축(16)과 일체화되어 있고, 지지 축(16)의 회전에 수반하여 회전한다. 홀더(17)의 주위에는, 히터(15)가 배치되어 있다.

[0168] 홀더(17)에는, 상술한 기재(5)가, 그의 성막면을 하방을 향한 상태에서 보유 지지되어 있다. 홀더(17)에 보유 지지된 기재(5)는, 히터(15)에 의해 가열되면서, 홀더(17)의 회전에 수반하여, 회전한다.

[0169] 또한, 챔버(11)에는, 수정식 막 두께 모니터(18) 및 수정식 막 두께 모니터(19)가 설치되어 있다.

[0170] <이트륨질 보호막의 형성>

[0171] 도 5에 도시하는 장치에 있어서, 기재(5)에 이트륨질 보호막(도 5에는 도시하지 않음)을 형성하는 경우에 대하여 설명한다.

[0172] 먼저, 도가니(12) 및 도가니(13)의 한쪽 또는 양쪽에 증발원 Y_2O_3을 충전한다.

[0173] 홀더(17)에 기재(5)를 보유 지지시키고 나서, 챔버(11)의 내부를 배기하여 진공으로 한다.

[0174] 이어서, 히터(15)를 구동시키면서, 홀더(17)를 회전시킨다. 이에 의해, 기재(5)를 가열하면서 회전시킨다.

[0175] 이 상태에 있어서, 이온 어시스트 증착을 실시하여, 기재(5)에 성막한다.

[0176] 즉, 이온 건(14)으로부터 이온(이온빔)을 조사하면서, 도가니(12) 및 도가니(13)의 한쪽 또는 양쪽에 충전된 증발원 Y_2O_3을 증발시킨다.

[0177] 이온 건(14)이 조사하는 이온은, 산소, 아르곤, 네온, 크립톤 및 크세논으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 이온이 바람직하다.

[0178] 증발원은, 전자 빔(도시하지 않음)을 조사함으로써, 용융 및 증발시킨다.

[0179] 이렇게 해서, 기재(5)(의 성막면)에, 증발한 증발원이 부착되어, 이트륨질 보호막이 형성된다.

[0180] 《챔버 내 압력》

[0181] 성막은 진공 중에서 실시하지만, 구체적으로는, 챔버(11)의 내부 압력은 6×10^{-2}Pa 이하가 바람직하고, $5\times10^{-}$

^{2}Pa 이하가 보다 바람직하고, 3×10^{-2}Pa 이하가 더욱 바람직하다.

[0182] 한편, 챔버(11)의 내부의 압력은, 1×10^{-6}Pa 초과가 바람직하고, 1×10^{-5}Pa 이상이 바람직하고, 1×10^{-4}Pa 이상이 보다 바람직하다.

[0183] 《기재의 온도》

[0184] 성막 내, 히터(15)에 의해 가열되는 기재(5)의 온도는, 200℃ 이상이 바람직하고, 250℃ 이상이 보다 바람직하다.

[0185] 한편, 이 온도는, 400℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0186] 《성막 속도》

[0187] 미리, 도가니(12) 및 도가니(13)의 증발원이 증발하여 막이 형성되는 속도(성막 속도)를 각각, 수정식 막 두께 모니터(18) 및 수정식 막 두께 모니터(19)를 사용하여 모니터링한다.

[0188] 성막 속도는, 증발원에 조사하는 전자 빔의 조건이나, 이온 건(14)의 이온빔의 조건(전류값, 전류 밀도 등)을 제어함으로써, 조정된다.

[0189] 이트륨질 보호막의 성막 중에는, 각 증발원의 성막 속도(단위: ㎚/min)를 원하는 값으로 조정한다.

[0190] 증발원 Y_2O_3의 성막 속도는, 1㎚/min 이상이 바람직하고, 1.5㎚/min 이상이 보다 바람직하고, 2㎚/min 이상이 더욱 바람직하다.

[0191] 증발원 Y_2O_3의 성막 속도는, 20㎚/min 이하가 바람직하고, 15㎚/min 이하가 보다 바람직하고, 10㎚/min 이하가 더욱 바람직하다.

[0192] 《이온 조사의 조건》

[0193] 이온 건(14)과 기재(5)의 거리는, 700㎜ 이상이 바람직하고, 900㎜ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 이 거리는 1500㎜ 이하가 바람직하고, 1300㎜ 이하가 보다 바람직하다.

[0194] 이온빔의 전류값은, 1000mA 이상이 바람직하고, 1500mA 이상이 보다 바람직하다. 한편, 이온빔 전류값은, 3000mA 이하가 바람직하고, 2500mA 이하가 보다 바람직하다.

[0195] 이온빔 전류 밀도는, 얻어지는 이트륨질 보호막이 보다 딱딱해진다고 하는 이유로, 40㎂/㎠ 이상이 바람직하고, 65㎂/㎠ 이상이 보다 바람직하고, 75㎂/㎠ 이상이 더욱 바람직하고, 77㎂/㎠ 이상이 특히 바람직하다.

[0196] 한편, 이온빔 전류 밀도는, 140㎂/㎠ 이하가 바람직하고, 120㎂/㎠ 이하가 보다 바람직하고, 100㎂/㎠ 이하가 더욱 바람직하다.

[0197] <하지층의 형성>

[0198] 이트륨질 보호막을 형성하기 전에, 기재(5)의 성막면에, 상술한 하지층(예를 들어, 하지층(1), 하지층(2) 및 하지층(3))을 형성하는 것이 바람직하다.

[0199] 하지층은, 이트륨질 보호막과 마찬가지로, 이온 어시스트 증착을 실시하여 형성한다.

[0200] 예를 들어, Al_2O_3을 포함하는 하지층을 형성하는 경우에는, 도가니(12) 및 도가니(13)의 한쪽 또는 양쪽에 증발원으로서 Al_2O_3을 충전하고, 이온 건(14)으로부터 이온(이온빔)을 조사하면서, 증발원을 증발시켜서, 기재(5)의 성막면에 부착시킨다.

[0201] 하지층을 형성할 때의 조건은, 이트륨질 보호막을 형성할 때의 조건에 준한다.

[0202] 그런데, 기재는, 결정수를 포함하는 경우가 있다.

[0203] 예를 들어, 산화알루미늄(Al_2O_3)제의 기재를, 실온으로부터 승온시키면, 520℃ 부근에, 산화알루미늄의 저온 안정상(예를 들어 베이마이트ɣ알루미나)인 수화물에 기인하는 결정수의 발생이 관측된다.

[0204] 기재의 결정수에 기인하는 수분이, 형성되는 이트륨질 보호막에 포함되면, 이트륨질 보호막의 수소 원자수는 증

가하기 쉽다.

[0205] 그래서, 증발원 Y_2O_3을 기재의 성막면에 부착시키기(즉, 이트륨질 보호막을 형성하기) 전에, 기재의 성막면에 하지층을 형성한다.

[0206] 이에 의해, 기재의 적어도 성막면이 덮이기 때문에, 기재의 결정수가, 형성되는 이트륨질 보호막에 포함되기 어려워지고, 나아가서는, 이트륨질 보호막의 수소 원자수가 감소하므로, 바람직하다.

[0207] <기재의 사전 가열>

[0208] 하지층의 형성과 마찬가지로, 기재의 결정수가 이트륨질 보호막에 포함되기 어려워진다고 하는 이유로, 증발원 Y_2O_3을 기재의 성막면에 부착시키기(즉, 이트륨질 보호막을 형성하기) 전에, 기재를 고온에서 가열(사전 가열)하는 것이 바람직하다.

[0209] 사전 가열의 온도는, 300℃ 이상이 바람직하고, 400℃ 이상이 보다 바람직하고, 450℃ 이상이 더욱 바람직하고, 500℃ 이상이 특히 바람직하다.

[0210] 한편, 사전 가열의 온도는, 예를 들어 800℃ 이하이고, 750℃ 이하가 바람직하고, 700℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0211] 사전 가열의 시간은, 60분 이상이 바람직하고, 120분 이상이 보다 바람직하고, 240분 이상이 더욱 바람직하고, 480분 이상이 특히 바람직하다.

[0212] 한편, 사전 가열의 시간은, 1200분 이하가 바람직하고, 1000분 이하가 보다 바람직하고, 800분 이하가 더욱 바람직하고, 600℃ 이하가 특히 바람직하다.

[0213] 사전 가열의 분위기는, 예를 들어 대기 분위기이다.

[0214] **실시예**

[0215] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하에 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0216] 이하, 예 1 내지 예 27, 예 30 내지 예 31 및 예 39 내지 예 42가 실시예이고, 예 28 내지 예 29, 예 32 내지 예 33 및 예 37 내지 예 38이 비교예이고, 예 34 내지 예 36이 참고예이다.

[0217] <예 1>

[0218] 도 5에 기초하여 설명한 장치를 사용하여, 하기 표 1에 나타내는 조건에서, 이트륨질 보호막(보호막)을 제조하였다.

[0219] 기재로서, 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하고, 직경(최대 길이)이 하기 표 1에 나타내는 값인 성막면을 갖는 원 형상의 기재(두께: 10㎜)를 사용하였다.

[0220] 이 기재를, 챔버 내의 홀더에 보유 지지시킨 상태에서, 대기 분위기 하에서, 사전 가열하였다. 사전 가열의 온도는 하기 표 1에 나타내는 온도(단위: ℃)로 하고, 사전 가열의 시간은 600분간으로 하였다. 기재를 사전 가열하지 않은 경우에는, 사전 가열의 온도란에 「-」를 기재하였다.

[0221] 이어서, 하기 표 1에 나타내는 제조 조건에서, 기재의 성막면에, 하기 표 1에 나타내는 하지층 및 이트륨질 보호막(보호막)을 형성하였다.

[0222] 하기 표 1에 기재하지 않는 제조 조건으로서, 이온 건으로부터 산소(O) 이온을 조사하고, 이온 건과 기재의 거리는 1100㎜, 이온빔의 전류값은 2000mA로 하였다.

[0223] 도 6은, 예 1의 이트륨질 보호막의 XRD 패턴이다.

[0224] 도 6에 도시하는 바와 같이, 예 1의 이트륨질 보호막에 있어서는, 28° 부근에, 입법정 구조의 최조밀면인 (222)면이 우선 배향하고 있는 것을 알 수 있다.

[0225] 예 1의 이트륨질 보호막을, SEM을 사용하여, 50000배의 배율로 관찰하였다.

[0226] 도 7은, 예 1의 이트륨질 보호막의 표면 SEM 사진이다. 도 8은, 예 1의 이트륨질 보호막의 단면 SEM 사진이다.

[0227] 도 7 및 도 8에 도시하는 바와 같이, 예 1의 이트륨질 보호막은, 매우 치밀하고, 평활성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 입경이 균일한 것도 알 수 있다.

[0228] <예 2 내지 예 33>

[0229] 예 2 내지 예 33에서는, 예 1로부터 1개 또는 2개 이상의 조건을 변경하였다. 그 이외는, 예 1과 마찬가지로 하여, 이트륨질 보호막(보호막)을 제조하였다.

[0230] 개략적으로는, 예를 들어 이하와 같다. 또한, 각 예에 있어서는, 이하의 기재 이외에도, 예 1로부터 변경한 경우가 있다.

[0231] 예 2에서는, 이온빔 전류 밀도를, 예 1로부터 변경하였다.

[0232] 예 3 내지 예 6에서는, 하지층의 층수 및/또는 조성을, 예 1로부터 변경하였다.

[0233] 예 7 내지 예 10에서는, 하지층을 형성하지 않았다.

[0234] 예 11 내지 예 20에서는, 기재 및/또는 하지층을, 예 1로부터 변경하였다.

[0235] 또한, 예 13에서는, 기재(유리)로서, 시판품의 소다석회 유리를 사용하였다.

[0236] 예 15에서는, 알루미늄 단결정을 포함하는 기재의 일면측을, 알루마이트 처리하고, 그 후에 연마 처리함으로써, Al_2O_3을 포함하는 하지층으로 하였다. 이 하지층을, 하기 표 1에서는 「알루마이트」라고 기재하였다.

[0237] 예 16에서는, 알루미늄제의 기재의 일면측을, 옥살산을 사용하여 양극 산화함으로써, Al_2O_3을 포함하는 하지층으로 하였다. 이 하지층을, 하기 표 1에서는 「양극 산화층」이라고 기재하였다.

[0238] 예 21 내지 예 22에서는, 보호막의 두께를, 예 1로부터 변경하였다.

[0239] 예 23 내지 예 24에서는, 성막면의 면적을, 예 1로부터 변경하였다.

[0240] 예 25 내지 예 29에서는, 챔버 내 압력을, 예 1로부터 변경하였다. 또한, 예 28의 보호막은 아몰퍼스였다(이 때문에, 「배향도」의 란에는 「-」를 기재하였다).

[0241] 예 30 내지 예 31에서는, 성막 속도를, 예 1로부터 변경하였다.

[0242] 예 32 내지 예 33에서는, 성막면의 표면 조도(Ra)를, 예 1로부터 변경하였다.

[0243] <예 34 내지 예 36>

[0244] 예 34에서는, 사파이어를 보호막으로 하였다.

[0245] 예 35에서는, 금속 알루미늄을 보호막으로 하였다.

[0246] 예 36에서는, 석영을 보호막으로 하였다.

[0247] <예 37 내지 예 38>

[0248] 예 37에서는, IAD법이 아닌, IP법을 사용하여, Y_2O_3의 보호막을 형성하였다.

[0249] 예 38에서는, IAD법이 아닌, CVD법을 사용하여, Y_2O_3의 보호막을 형성하였다.

[0250] <예 39 내지 예 42>

[0251] 예 39 내지 예 42에서는, 기재를 사전 가열하지 않은 것 이외는, 각각, 예 7, 예 1, 예 3 및 예 26과 마찬가지로 하여, 보호막을 형성하였다.

[0252] <보호막의 물성>

[0253] 각 예의 보호막에 대해서, 상술한 방법에 기초하여, 수소 원자수, 비커스 경도, 기공률, 결정자 크기, 배향도, 두께 및 압축 응력을 구하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0254] 또한, 압축 응력에 대해서는, 수치를 마이너스로 기재하고 있다.

[0255] <에칭양>

[0256] 각 예의 보호막에 대해서, 이온 에칭 및/또는 라디칼 에칭을 실시하고, 내플라스마성을 평가하였다.

[0257] 구체적으로는, 먼저, 보호막에 있어서의 10㎜×5㎜의 면을 경면 가공하고, 경면 가공한 면(「시험면」이라고 한다)의 일부에 캡톤 테이프를 붙여서 마스킹하였다.

[0258] 이어서, CCP형의 플라스마 에칭 장치를 사용하여, 압력 10Pa, RF 파워 600W의 조건 하에서, 후술하는 가스 중에서 방전함으로써 플라스마를 생성시켜, 생성한 플라스마에 시험면을 노출시키는 시험(폭로 시험)을 실시하였다.

[0259] 이온 에칭에서는, CF_4 가스(유량: 100sccm) 및 O_2 가스(유량: 100sccm)를 사용하여, 방전(플라스마의 생성)을 실시하고, 플라스마 중에 CF_4의 이온을 발생시켰다.

[0260] 라디칼 에칭에서는, CF_4 가스(유량: 100sccm), Ar 가스(유량: 50sccm) 및 O_2 가스(유량: 100sccm)를 사용하여, 방전(플라스마의 생성)을 실시하고, 플라스마 중에 F의 라디칼을 발생시켰다.

[0261] 15분간의 방전(플라스마의 생성)을 5회 반복하고, 합계 150분간의 폭로 시험을 실시하였다. 이렇게 해서, 시험면의 비마스킹부를 에칭하였다.

[0262] 그 후, 촉침식 표면 형상 측정기(알박사제, Dectak150)를 사용하여, 시험면의 마스킹부와 비마스킹부에 발생한 단차를 측정함으로써, 에칭양을 구하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0263] 또한, 이온 에칭 또는 라디칼 에칭을 실시하지 않은 경우에는, 하기 표 1에 「-」를 기재하였다.

[0264] 에칭양(단위: ㎚)이 작을수록, 내플라스마성이 우수하다고 평가할 수 있다.

[0265] 구체적으로는, 에칭양(이온 에칭양, 라디칼 에칭양)이 200㎚ 이하이면 내플라스마성이 우수하다고 평가할 수 있다.

[0266] <외관>

[0267] 형성된 보호막의 외관을 눈으로 보아, 크랙(주름을 포함한다. 이하 마찬가지)의 발생의 유무를 확인하였다.

[0268] 1.0㎜ 이상의 크랙이 발생한 경우에는 「있음」을, 1.0㎜ 미만의 크랙이 발생한 경우에는 「경미」를, 크랙이 발생하지 않은 경우에는 「없음」을, 하기 표 1에 기재하였다. 「경미」 또는 「없음」이면, 외관이 우수하다고 평가할 수 있다.

[0269] 또한, 「경미」의 경우, 보호막의 에지면에 미세 크랙이 발생하였지만, 보호막의 중앙부에는 크랙은 발생하지 않았다.

표 1

		예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6	예 7	예 8	예 9	예 10	예 11	예 12	예 13	예 14
챔버 내 압력 [Pa]		1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	$i\times10^{-2}$	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}
기재의 온도 [℃]		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	270	300
제조 조건	Y_2O_3 증착원 성막 속도 [nm/min]	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	6.78	3.42	3.42
	이온빔 전류 밀도 [$\mu A/cm^2$]	80	70	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
기재	소재	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	석영	석영	유리	Al
	사전 가열의 온도 [℃]	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
	성막면 Ra [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.22	0.5	0.02	0.02	0.02	0.09
	성막면 면적[cm^2]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
	성막면 최대 길이[mm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
확산층	1 조성	Al_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2	–	–	–	–	SiO_2	SiO_2	SiO_2	Al_2O_3
	1 두께 [μm]	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	–	–	–	–	0.5	0.5	0.5	1
	2 조성	–	–	Al_2O_3 +SiO_2	Al_2O_3 +SiO_2	ZrO_2	MgO	–	–	–	–	Al_2O_3 +SiO_2	Al_2O_3 +SiO_2	Al_2O_3 +SiO_2	–
	2 두께 [μm]	–	–	1	1	1	1	–	–	–	–	1	1	1	–
	3 조성	–	–	–	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	–	–	–	–	–	–	Al_2O_3	–
	3 두께 [μm]	–	–	–	1	1	1	–	–	–	–	–	–	1	–
수소 원자수 [$\times10^{21}$개/cm^3]		1.9	2.0	1.9	1.8	2.1	2.1	2.8	2.6	2.8	2.6	1.5	1.7	1.6	2.1
비커스 경도 [HV]		1482	902	1481	1322	1324	1326	1453	1426	1233	852	1412	873	1022	982
기공률 [체적%]		0.04	0.28	0	0.06	0.05	0.07	0.41	0.01	0.19	0.49	0.01	0.23	0	0.16
결정자 크기 [nm]		7.9	5.2	8.3	8.2	8.8	8.4	8.3	10.5	11.3	11.2	9.1	9.6	12.2	11.9
배향도 [%]		90.8	90.9	91.4	92.1	90.2	90.4	87.4	84.6	66.8	50.9	90.7	88.6	92.2	80.4
보호막 두께 [μm]		15.3	10.6	15.3	15.4	15.4	15.2	13.3	15.2	0.9	12.8	10.5	10.4	15.5	4.4
	압축 응력 [MPa]	-1244	-942	-1246	-1241	-1240	-1233	-1152	-1171	-1127	-1085	-1213	-749	-767	-1043
	이온 에칭양 [nm]	73	126	73	72	74	75	115	122	186	193	72	87	85	97
	러더칼 에칭양 [nm]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
외관		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음

[0270]

표 2

		예 15	예 16	예 17	예 18	예 19	예 20	예 21	예 22	예 23	예 24	예 25	예 26	예 27	예 28
챔버 내 압력 [Pa]		1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
기재의 온도 [℃]		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
제조 조건	중착원 Y_2O_3 성막 속도 [nm/min]	2.1	3.42	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.9	2.1	2.5	4.0
	이온빔 전류 밀도 [$\mu A/cm^2$]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	78	75
기재	소재	Al	Al	AlN	AlN	AlN	코디어라이트	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
	사전 가열의 온도 [℃]	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
	성막면 Ra [μm]	0.03	0.09	0.03	0.05	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.11	0.19	0.02
	성막면 면적[cm^2]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	9503.0	314.2	314.2	17670.9	9503.0	314.2	314.2	314.2	314.2
	최대 길이[mm]	200	200	200	200	200	1100	200	200	1500	1100	200	200	200	200
하지층 1	조성	알루마이트	양극 산화층	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	SiO2	Al_2O_3	-	Al_2O_3	-	Al_2O_3	Al_2O_3
	두께 [μm]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	1	-	1	1
하지층 2	조성	-	Al_2O_3	-	-	-	-	-	Al_2O_3 +SiO_2	-	-	-	-	-	-
	두께 [μm]	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
하지층 3	조성	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	두께 [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
수소 원자수 [$\times10^{21}$개/cm^3]		2.1	2.2	2.0	2.0	2.0	0.2	0.8	2.1	2.1	2.6	1.2	2.6	1.5	2.2
비커스 경도 [HV]		1322	1187	1267	1234	1189	1326	1330	1222	1315	1283	1250	1310	1364	420
기공률 [체적%]		0.05	0.33	0.05	0.11	0.18	0.05	0.08	0.07	0.18	0.44	0.06	0.05	0.05	0
결정자 크기 [nm]		8.8	13.6	12.3	12.1	12.4	8.8	18.2	7.8	12.1	8.8	8.8	12	14	7.9
배향도 [%]		88.2	79.6	84.9	80.1	74.8	84.8	92.7	95.2	88.9	87.9	78.4	77.5	67.3	-
보호막 두께 [μm]		15.2	11.1	10.3	10.2	10.3	15.3	204.1	1.4	10.4	10.4	15.2	15.2	15.4	12.4
압축 응력 [MPa]		-1216	-1173	-1091	-1044	-1032	-1211	-1442	-1034	-1275	-1422	-1275	-1698	-1620	-411
이온 에칭양 [nm]		77	83	69	69	73	75	65	70	66	103	71	106	69	234
라디칼 에칭양 [nm]		-	-	95	97	102	94	97	94	97	121	82	89	86	-
외관		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	경미	없음	없음	없음	있음

[0271]

표 3

		예 29	예 30	예 31	예 32	예 33	예 34	예 35	예 36	예 37	예 38	예 39	예 40	예 41	예 42
제조 조건	챔버 내 압력 [Pa]	7×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	--	--	--	--	--	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-4}
	기재의 온도 [℃]	300	300	300	300	300	--	--	--	--	--	300	300	300	300
	Y_2O_3 증착원 성막 속도 [nm/min]	2.1	3.6	1.9	2.1	2.1	--	--	--	--	--	3.42	3.42	3.42	2.1
	이온빔 전류 밀도 [$\mu A/cm^2$]	70	80	80	85	80	--	--	--	--	--	80	80	80	80
기재	소재	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	--	--	--	Al_2O_3	석영	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
	사전 가열의 온도 [℃]	550	550	550	550	550	--	--	--	550	550	--	--	--	--
	Ra [μm]	0.02	0.11	0.11	1.0	1.5	--	0.091	--	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11
성막면	면적 [cm^2]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
	최대 길이 [mm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
확지층 1	조성	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	--	--	--	--	--	--	Al_2O_3	SiO_2	--
	두께 [μm]	1	1	1	1	1	--	--	--	--	--	--	1	0.5	--
확지층 2	조성	--	--	--	Al_2O_3	Al_2O_3	--	--	--	--	--	--	--	Al_2O_3 +SiO_2	--
	두께 [μm]	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	--
확지층 3	조성	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	두께 [μm]	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
보호막	수소 원자수 [$\times10^{21}$개/cm^3]	3.0	2.4	1.9	2.2	2.1	--	--	--	5.2	6.7	4.4	3.2	3.1	3.9
	비커스 경도 [HV]	685	1145	1288	494	494	--	--	--	780	560	1410	1432	1429	1298
	기공률 [체적%]	1.2	0.05	0.05	1.57	1.57	0	0	0	0.21	0.87	0.38	0.09	0.08	0.09
	결정자 크기 [nm]	10	8.8	8.8	11.2	11.8	--	--	--	7.1	7.9	8.5	7.8	8.4	11.6
	배향도 [%]	67.2	75.6	77.3	33.1	23.8	--	--	--	49.3	55.2	86.9	90.4	91.2	77.6
	두께 [μm]	18.5	14.3	14.6	12.2	12.2	--	--	--	9.4	7.1	13.3	15.3	15.3	15.2
	압축 응력 [MPa]	-587	-412	-1591	-1547	-1682	--	--	--	-1560	-569	-1139	-1239	-1244	-1567
	이온 에칭양 [nm]	224	99	97	135	168	781	845	1620	247	256	174	139	131	178
	라디칼 에칭양 [nm]	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	109
	외관	없음	없음	경미	있음	있음	--	--	--	없음	있음	없음	없음	없음	없음

[0272]

[0273] <평가 결과 정리>

[0274] 상기 표 1에 나타내는 바와 같이, 예 1 내지 예 27 및 예 30 내지 예 31의 이트륨질 보호막은, 내플라스마성 및 외관이 우수한 것을 알 수 있었다. 이에 비해, 예 28 내지 예 29, 예 32 내지 예 33 및 예 37 내지 예 38의 이트륨질 보호막은, 내플라스마성 및 외관의 적어도 어느 것이 불충분하였다.

[0275] 이하, 몇 가지의 예에 대해서, 해설한다.

[0276] 예 2: 이온빔 전류 밀도를 작게 함으로써, 보호막의 압축 응력은 저하되었다.

[0277] 예 8 내지 예 10: 성막면의 표면 조도가 커짐에 따라, 보호막의 압축 응력이 저하되었다.

[0278] 예 12: 성막 속도를 높였기 때문에, 이온 조사의 효과가 작아지고, 보호막의 압축 응력은 저하되었다.

[0279] 예 13: 기재로서 소다석회 유리를 사용한 예이고, 기재의 온도를 낮춤으로써, 보호막의 압축 응력은 저하되었다.

[0280] 예 26 내지 예 27: 성막 시의 챔버 내 압력을 낮추었기 때문에, 평균 자유 행정이 길어지고, 조사 이온과 입자(증발원)의 충돌에 의한 운동 에너지가 커지기 때문에, 보호막의 압축 응력은 증대하였다.

[0281] 예 28: 성막 속도를 높였기 때문에, 이온 조사의 효과가 작아지고, 보호막의 압축 응력은 저하되었다.

[0282] 예 29: 이온빔 전류 밀도를 작게 함으로써, 보호막의 압축 응력은 저하되었다.

[0283] 예 30: 증착원의 온도를 낮추었기 때문에, 결정 성장이 느려지고, 보호막의 압축 응력은 저하되었다.

[0284] 예 31: 성막 시의 챔버 내 압력을 낮추고, 또한, 성막 속도를 낮추었기 때문에, 이온 조사의 효과가 커지고, 보호막의 압축 응력은 증대하였다.

[0285] 예 32 내지 예 33: 성막 시의 챔버 내 압력을 낮추었기 때문에, 평균 자유 행정이 길어지고, 조사 이온과 입자(증발원)의 충돌에 의한 운동 에너지가 커지기 때문에, 보호막의 압축 응력은 증대하였다.

[0286] 예 39 내지 예 42: 기재를 사전 가열하지 않았으므로, 각각, 기재를 사전 가열한 예 7, 예 1, 예 3 및 예 26과 비교하여, 보호막의 수소 원자수가 증대하였다.

[0287] 또한, 2022년 8월 19일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-131021호 및 2022년 11월 1일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-175428호의 명세서, 특허 청구 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 내용으로서 도입하는 것이다.

부호의 설명

[0288] 1, 2, 3: 하지층

4: 이트륨 질 보호막

5: 기재

6: 부재

7: 성막면

7a: 제1 성막면

7b: 제2 성막면

11: 챔버

12, 13: 도가니

14: 이온 건

15: 히터

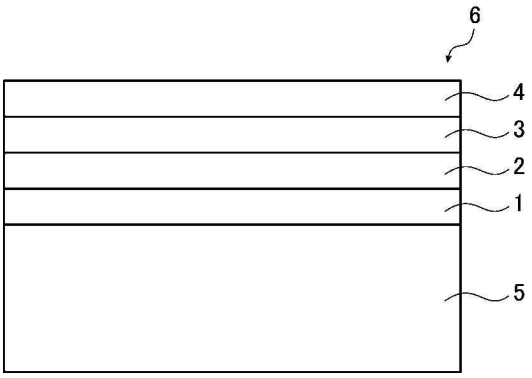
16: 지지 축

17: 홀더

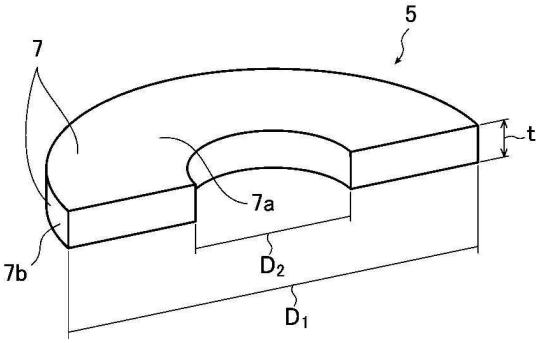
18, 19: 수정식 막 두께 모니터

도면

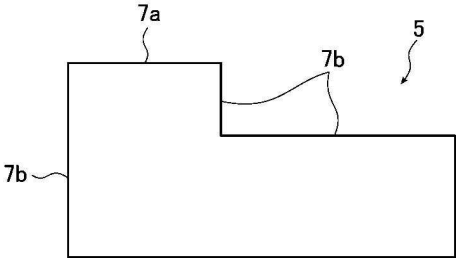
도면1



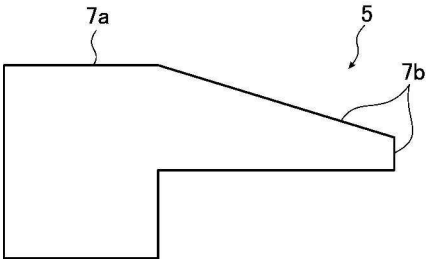
도면2



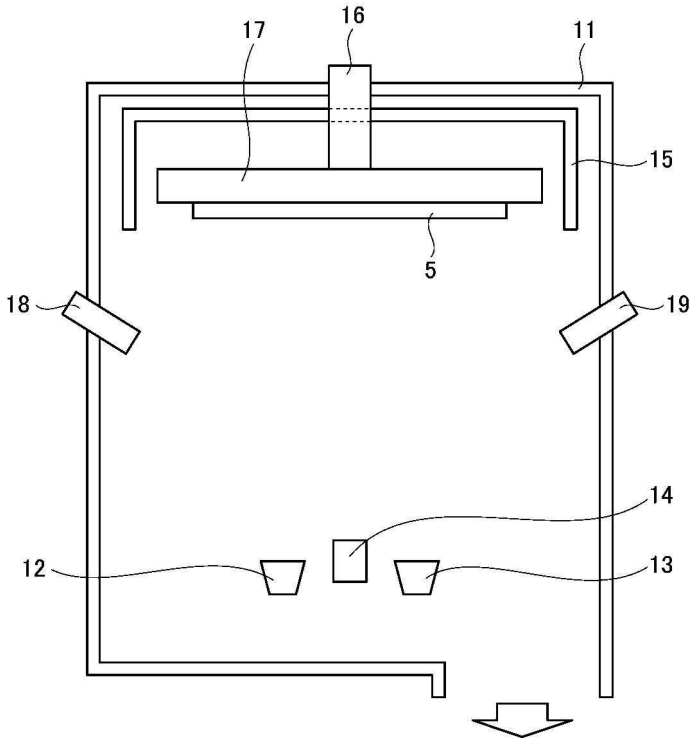
도면3



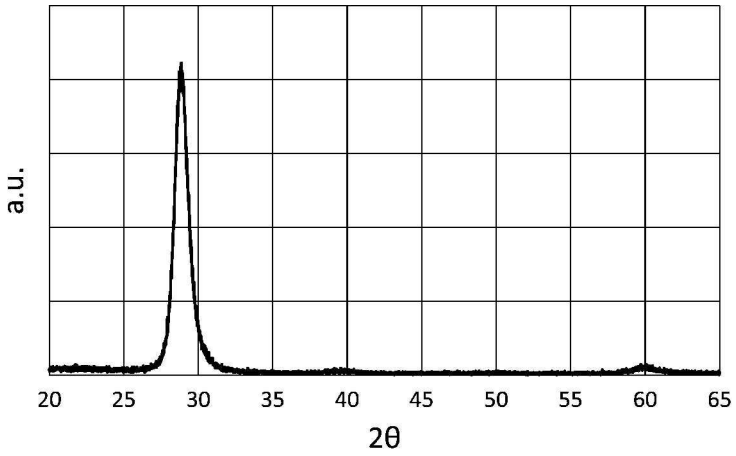
도면4



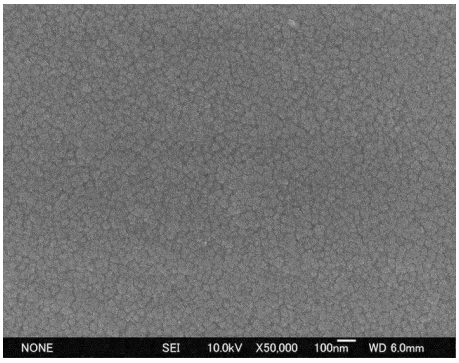
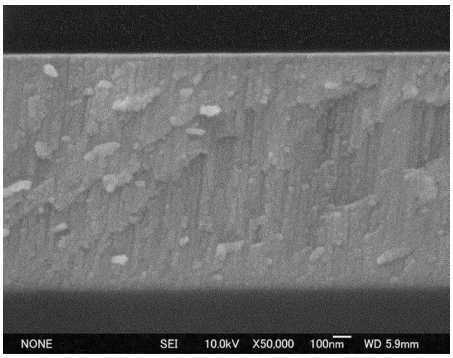
도면5


17
16
11
15
5
18
19
14
12
13

도면6


a.u.
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
2θ

도면7


NONE
SEI
10.0kV X50,000 100nm WD 6.0mm

도면8