(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121098
(43) 공개일자 2024년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/64 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01) *H01L 21/67* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 35/6455 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0013931
(22) 출원일자 2023년02월01일
심사청구일자 2023년02월01일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
박영조
경상남도 창원시 진해구 자은로64번길 39
이재욱
경상남도 창원시 성산구 창원대로1137번길 35
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

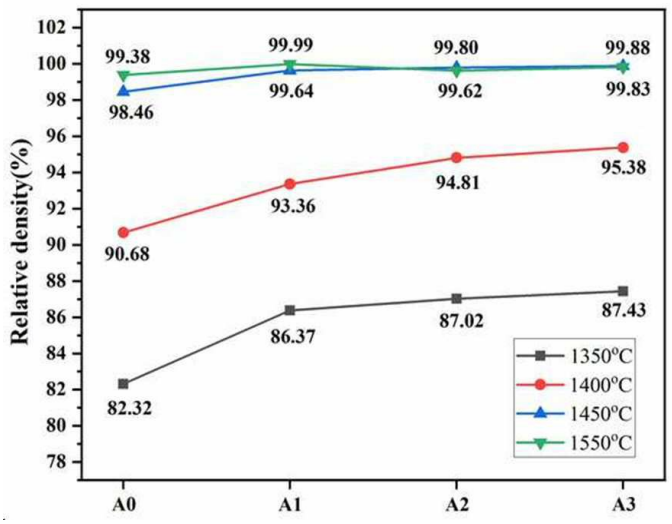
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체, 이를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체, 이를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 $Y_3Al_{5+x}O_{12}$(X>0)으로 표시되며 YAG 단일상으로 이루어진, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체, 이를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01J 37/32467 (2013.01)
H01L 21/67069 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)
C04B 2235/3222 (2013.01)
C04B 2235/77 (2013.01)
C04B 2235/9684 (2013.01)
(72) 발명자
김하늘
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9
김미주
경상남도 김해시 전하로123번길 7
고재웅
경상남도 창원시 성산구 대암로 8
마호진
경상남도 창원시 성산구 대정로 138

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156573
과제번호	2020M3H4A3106003
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	플라즈마환경 고내구성 나노구조 벌크 세라믹 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415178957
과제번호	20015942
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	5nm이하 반도체 식각공정 Gas Injector용 고밀도 산화이트륨계 소재 제조 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	주식회사 미코
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

$Y_3Al_{5+x}O_{12}(X>0)$으로 표시되며 YAG 단일상으로 이루어진, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 YAG 소결체는

알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5965 이상 및 0.6 미만인, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 YAG 소결체는

알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5967 내지 0.5976인, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 YAG 소결체는 상대밀도가 99%이상인, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체.

청구항 5

제1항의 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재.

청구항 6

Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 및

상기 혼합분말을 열간가압소결하는 단계;를 포함하며,

제1항의 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 제조하는, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 혼합은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100 내지 1.4:100의 몰비로 혼합하는 것인, YAG 소결체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 열간가압소결은 1450℃ 내지 1600℃에서 수행되는, YAG 소결체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체, 이를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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. 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 35kW의 RF 파워가 대체적으로 사용되었으나, 향후에는 약 100kW의 파워가 요구되기도 한다. 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.

[0005] 이와 관련하여, 대한민국 등록특허 제10-0727672호에서는 내플라즈마성이 높고, 또한 부분적인 전기적 특성의 변화에 의한 비정상적 에칭이 없으며, 장시간의 사용이 가능하도록 플라즈마 에칭 장치용 부재의 표면에 두께가 10㎛이상, 두께의 편차가 10%이하, 바람직하게는 면 거칠기 Ra가 1㎛이하인 산화 이트륨 또는 이트륨 알루미늄 가넷(YAG)의 피막이 형성한 플라즈마 에칭 장치용 부재를 개시한 바 있으며, 상기 선행문헌에서와 같이 종래의 경우 플라즈마 에칭 장치용 부재의 내플라즈마성을 향상시키기 위해 산화 이트륨 또는 YAG로 상기 부재 물질을 코팅하는 방법이 연구된 바 있으나, 벌크(bulk) 형태의 YAG 소결체의 내플라즈마성을 향상시키기 위한 방안은 아직 연구된 바 없다. 한편 벌크(bulk) 형태의 소결체는 조성 및 소결 방법 등에 따라 그 특성이 달라질 수 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 이트륨 알루미늄 가넷(Yttrium Aluminum Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) 소결체의 내플라즈마성에 대하여 연구하던 중, $Y_3Al_{5+x}O_{12}$(X>0)으로 표시되는 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 형성하되, Al_2O_3상의 생성 없이 YAG 단일상으로 이루어지도록 상기 알루미늄(Al)의 함량을 조절함으로써, 상대 밀도와 더불어 내플라즈마성을 향상시킬 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0727672호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 일 측면에서의 목적은

[0011] 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체, 이를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 일 측면에서는,

[0015] $Y_3Al_{5+x}O_{12}(X>0)$으로 표시되며 YAG 단일상으로 이루어진, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체가 제공된다.

[0017] 상기 YAG 소결체는 바람직하게는 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5965 이상 및 0.6 미만일 수 있고, 보다 바람직하게는 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5967 내지 0.5976일 수 있다.

[0019] 상기 YAG 소결체는 상대밀도가 99%이상일 수 있다.

[0021] 다른 일 측면에서는

[0022] 상기 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재가 제공된다.

[0024] 또 다른 일 측면에서는

[0025] Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 및

[0026] 상기 혼합분말을 열간가압소결하는 단계;를 포함하며,

[0027] 상기 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 제조하는, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법이 제공된다.

[0029] 상기 제조방법에서 상기 혼합은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100 내지 1.4:100의 몰비로 혼합하는 것일 수 있다.

[0031] 또한, 상기 제조방법에서 상기 열간가압소결은 1450℃ 내지 1600℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 YAG 소결체는 과량의 알루미늄을 함유하되 Al_2O_3 석출상 없이 YAG 단일상을 갖는다.

[0034] 본 발명의 YAG 소결체는 99% 이상의 높은 상대밀도를 갖는다.

[0035] 본 발명의 YAG 소결체는 우수한 내플라즈마성을 갖는 YAG 단일상으로 이루어지되, 과량의 알루미늄을 함유함으로써 보다 치밀한 구조를 가져, 보다 향상된 내플라즈마성을 나타낼 수 있다.

[0036] 본 발명의 YAG 소결체 제조방법은 YAG 단일상으로 이루어진 고밀도 YAG 소결체를 보다 저온에서 제조할 수 있다.

[0037] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 실시 예 및 비교 예에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비 및 열간가압소결 온도를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 상대밀도(relative density, RD)를 측정한 결과 그래프이다.

도 2는 실시 예 및 비교 예에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 X-선 회절분석(XRD) 결과 그래프이다.

도 3은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 내부 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 4는 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 2.0:100의 몰비로 혼합하여 제조한 YAG 소결체에 대해 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 내부 미세구조에 대한 EDS 원소분석 결과이다.

도 5는 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 내부 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 6은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 플라즈마 식각 전 후의 표면 조도를 원자힘현미경(AFM) 분석 결과이다.

도 7은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 플라즈마 식각 전 후의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 아울러, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0042] 일 측면에서는

[0043] $Y_3Al_{5+x}O_{12}$(X>0)으로 표시되며 YAG 단일상으로 이루어진, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체가 제공된다.

[0045] 이하, 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 상세히 설명한다.

[0046] 일 실시 예에 따른 YAG 소결체는 $Y_3Al_{5+x}O_{12}$(X>0)으로 표시되는 YAG 소결체로서, 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.6 미만으로, YAG의 화학적 당량보다 과량의 알루미늄을 함유한 것을 특징으로 한다.

[0048] 일 실시 예에 따른 YAG 소결체는 과량의 알루미늄을 함유함으로써, 화학적 당량의 $Y_3Al_5O_{12}$으로 표시되는 종래의 YAG보다 밀도가 높아 치밀한 구조를 가질 수 있다.

[0049] 일 실시 예에 따른 YAG 소결체는 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5965 이상 및 0.6 미만일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.5967 내지 0.5976일 수 있다.

[0050] 이는 일 실시 예에 따른 YAG 소결체가 과량의 알루미늄을 함유하여 고밀도를 갖되, YAG 단일상으로 이루어진 소결체를 이루기 위한 것으로,

[0051] 만약, 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.6 이상인 경우, $Y_3Al_5O_{12}$ 소결체로서 99% 이상의 상대밀도를 갖지 못할 수 있고, 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5965 미만인 경우, YAG상에 Al_2O_3상이 혼입되는 문제가 발생될 수 있다.

[0052] YAG 소결체는 내플라즈마성 부재로서 플라즈마 식각 장치용 부재로 사용될 수 있으나, 밀도가 낮은 경우 소결체 내에 기공도가 높아져 플라즈마에 의한 식각이 쉽게 일어나 플라즈마 처리 후 표면 조도가 높아지는 문제가 발생되어 오염입자의 발생이 증가할 수 있고, Al_2O_3는 YAG보다 내플라즈마에 의한 식각이 쉽게 일어나 YAG상에 Al_2O_3상이 혼입되는 경우, Al_2O_3상이 존재하는 영역에서 플라즈마에 의한 식각이 쉽게 일어나 플라즈마 처리 후 표면 조도 증가율이 높아지는 문제가 발생되어 내플라즈마성이 낮아질 수 있다.

[0053] 일 실시 예에 따른 YAG 소결체는 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체로서, 알루미늄(Al)에 대한 이트륨(Y)의 몰비(Y/Al)가 0.5965 이상 및 0.6 미만, 보다 바람직하게는 0.5967 내지 0.5976이 되도록 함유함으로써, 99%의 이상의 고밀도를 갖는 동시에 YAG 단일상으로 이루어질 수 있어, 내플라즈마성이 보다 우수한 장점을 갖는다.

[0055] 다른 일 측면에서는,

[0056] 상기 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 포함하는 플라즈마 식각 장치용 부재가 제공된다.

[0058] 상기 플라즈마 식각 장치용 부재는 상기 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 포함함으로써 보다 우수한 내플라마성을 가질 수 있다.

[0060] 일 실시 예에 따른 플라즈마 식각 장치용 부재는 상기 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 벌크 소재로 형성될 수 있으며, 또는 상기 소결체 또는 이를 포함하는 복합소재가 다른 소재에 코팅되어 형성된 것일 수 있다.

[0061] 이때 상기 다른 소재는 예를 들어 금속, 세라믹, 고분자 등일 수 있으나, 특정 소재로 제한되지는 않는다.

[0063] 일 실시 예에 따른 플라즈마 식각 장치용 부재는 예를 들어, 노즐(nozzle), 인젝터(injector), 링(ring)류 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니고, 플라즈마 식각 장치 또는 반도체 제조용 플라즈마 식각 장치에서 내플라즈마성이 요구되는 부재일 수 있다.

[0065] 다른 일 측면에서는,

[0066] Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 및

[0067] 상기 혼합분말을 열간가압소결하는 단계;를 포함하고

[0068] 상기 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 제조하는, 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법이 제공된다.

[0070] 이하, 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0072] 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 혼합

하여 혼합분말을 제조하는 단계를 포함한다.

[0074] 상기 단계는 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체를 형성하기 위하여 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말에 Al_2O_3 분말을 부가한 혼합분말을 제조하는 단계이다.

[0075] 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법은 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말에 Al_2O_3 분말을 부가하여 소결체를 제조함으로써, 보다 향상된 밀도를 갖는 YAG 소결체를 제조할 수 있다.

[0076] 한편, YAG 소결체가 Al_2O_3상이 혼입되어 있지 않은 YAG 단일상으로 이루어지도록 상기 혼합은 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100 내지 1.6:100 미만의 몰비로 혼합하는 것이 바람직하고, 1.0:100 내지 1.4:100의 몰비로 혼합하는 것이 보다 바람직하다.

[0077] 만약, $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말 100몰에 대하여 Al_2O_3 분말을 1.6몰 이상으로 혼합할 경우, 제조된 YAG 소결체에 Al_2O_3 상이 혼입될 수 있고, 궁극적으로 제조된 YAG 소결체의 내플라즈마성을 저하시키는 문제가 발생될 수 있다.

[0079] 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법은 상기 혼합분말을 열간가압소결하는 단계를 포함한다.

[0080] 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법은 열간 가압소결(Hot Pressing, HP)을 통해 YAG 소결체를 제조함으로써 종래의 상압 소결 또는 진공 소결 대비 작은 결정립을 갖는 소결체를 형성할 수 있고, 또한 1600℃이하, 1600℃미만, 1550℃이하, 1500℃이하, 및 1450℃ 이상의 보다 낮은 온도에서 소결하더라도 99%이상의 높은 상대밀도를 갖는 소결체를 형성할 수 있다.

[0081] 이에 상기 열간가압소결은 1450℃ 내지 1600℃, 1450℃ 내지 1550℃, 1450℃ 내지 1500℃, 1450℃ 내지 1470℃에서 수행될 수 있다.

[0082] 또한, 상기 열간가압소결은 상기 온도 범위에서 10 MPa 내지 70 MPa의 압력으로 수행될 수 있다.

[0083] 상기 단계에서 소결 첨가제를 더 포함하여 소결할 수 있다. 소결 첨가제는 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 일반 첨가제일 수 있다.

[0085] 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법은 상기 열간가압소결을 수행하기 전, 상기 혼합분말을 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0086] 또한, 일 실시 예에 따른 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체의 제조방법은 상기 열간가압소결을 수행하기 전, 가소결하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 가소결은 1100℃ 내지 1350℃의 온도로 수행될 수 있다.

[0088] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0089] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0091] <실시 예 1-1>

[0092] Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100의 몰비로 혼합 후 ZrO_2 볼을 사용하여 6시간 동안 볼밀링을 수행하여 혼합분말을 제조하였다.

[0093] 혼합분말을 80℃ 오븐에서 24시간 건조 후 열간가압소결 장치를 이용하여 1450℃에서 20MPa의 압력으로 열간가압소결을 수행한 소결체를 공기 중 1300℃에서 30시간 어닐링 열처리함으로써 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1,1450℃)를 제조하였다.

[0095] <실시 예 1-2>

[0096] 상기 실시 예 1-1에서 열간가압을 1550℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1,1550℃)를 제조하였다.

[0098] <실시 예 1-3>

[0099] 상기 실시 예 1-1에서 열간가압을 1400℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1,1400℃)를 제조하였다.

[0101] <실시 예 1-4>

[0102] 상기 실시 예 1-1에서 열간가압을 1350℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1,1350℃)를 제조하였다.

[0104] <실시 예 2>

[0105] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.2:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1.2,1450℃)를 제조하였다.

[0107] <실시 예 3>

[0108] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.4:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1.4,1450℃)를 제조하였다.

[0110] <비교 예 1-1>

[0111] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 0:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 YAG 소결체(A0,1450℃)를 제조하였다.

[0113] <비교 예 1-2>

[0114] 상기 비교 예 1-1에서 열간가압을 1550℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 YAG 소결체(A0,1550℃)를 제조하였다.

[0116] <비교 예 1-3>

[0117] 상기 비교 예 1-1에서 열간가압을 1400℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 YAG 소결체(A0,1400℃)를 제조하였다.

[0119] <비교 예 1-4>

[0120] 상기 비교 예 1-1에서 열간가압을 1350℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 YAG 소결체(A0,1350℃)를 제조하였다.

[0122] <비교 예 2-1>

[0123] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 2.0:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외

하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A2,1450℃)를 제조하였다.

[0125] <비교 예 2-2>

[0126] 상기 비교 예 2-1에서 열간가압을 1550℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 2-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A2,1550℃)를 제조하였다.

[0128] <비교 예 2-3>

[0129] 상기 비교 예 2-1에서 열간가압을 1400℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 2-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A2,1400℃)를 제조하였다.

[0131] <비교 예 2-4>

[0132] 상기 비교 예 2-1에서 열간가압을 1350℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 2-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A2,1350℃)를 제조하였다.

[0134] <비교 예 3-1>

[0135] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 3.0:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A3,1450℃)를 제조하였다.

[0137] <비교 예 3-2>

[0138] 상기 비교 예 3-1에서 열간가압을 1550℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 3-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A3,1550℃)를 제조하였다.

[0140] <비교 예 3-3>

[0141] 상기 비교 예 3-1에서 열간가압을 1400℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 3-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A3,1400℃)를 제조하였다.

[0143] <비교 예 3-4>

[0144] 상기 비교 예 3-1에서 열간가압을 1350℃에서 수행하는 것으로 달리한 것을 제외하고 비교 예 3-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A3,1350℃)를 제조하였다.

[0146] <비교 예 4>

[0147] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.6:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1.6,1450℃)를 제조하였다.

[0149] <비교 예 5>

[0150] 상기 실시 예 1-1에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.8:100의 몰비로 혼합하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1-1과 동일한 방법을 수행하여 과량의 알루미늄을 함유한 YAG 소결체(A1.8,1450℃)를 제조하였다.

[0152] <실험 예 1>

[0153] 실시 예 및 비교 예에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비 및 열간가압소결 온도를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 상대밀도(relative density, RD) 및 결정상을 확인하기 위하여 제조된 소결체의 밀도를 측정하여 상대밀도를 계산하고, X-선 회절분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 X선 분광장치(EDS)로 원소분석을 하여 결정상을 확인하였으며 그 결과를 도 1 내지 4에 나타내었다.

[0154] 도 1은 실시 예 및 비교 예에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비 및 열간가압소결 온도를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 상대밀도(relative density, RD)를 측정한 결과 그래프로, 도 1에 나타난 바와 같이, Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합분말에서 Al_2O_3 분말의 함량이 증가될수록 상대밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100 이상의 몰비로 함유하는 경우, 1450℃ 이상의 온도에서의 열간가압 소결을 통해 99% 이상의 높은 상대밀도를 갖는 YAG 소결체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0155] 상기 결과를 통해 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG)에 Al_2O_3 분말을 더 첨가하여 1450℃ 이상의 온도에서의 열간가압 소결시킴으로써, 99%이상의 상대밀도를 갖는 고밀도 YAG 소결체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0157] 도 2는 실시 예 및 비교 예에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 X-선 회절분석(XRD) 결과 그래프이고, 도 3은 상기 YAG 소결체의 내부 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고, 도 4는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 YAG 소결체의 관찰한 내부 미세구조에 대한 EDS 원소분석 결과이다.

[0158] 도 2에서 나타난 바와 같이, 실시 예 및 비교 예에서 제조된 소결체는 YAG상을 주결정상으로 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

[0159] 또한, 도 3에서 나타난 바와 같이, $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말에 Al_2O_3 분말을 혼합하지 않고 제조한 YAG 소결체(비교 예 1, A0)과 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100의 몰비로 혼합한 혼합분말로 제조한 YAG 소결체(실시 예 1, A1)에서는 균일한 조성의 표면이 관찰되는 반면, 2.0:100의 몰비로 혼합한 혼합분말로 제조한 YAG 소결체(비교 예 2, A2) 및 3.0:100의 몰비로 혼합한 혼합분말로 제조한 YAG 소결체(비교 예 3, A3)은 불균일한 조성을 갖는 영역이 나타났으며, 이에 대한 EDS 원소분석 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 상대적으로 어두운 영역(spectrum 1)에서 YAG 에서의 Y 및 Al의 화학적 당량비보다 현저히 초과된 과량의 Al이 검출되는 것을 확인할 수 있다.

[0160] 상기 결과를 통해 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 혼합한 혼합분말을 사용하여 고밀도 YAG 소결체를 형성하되, Al_2O_3 분말을 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말 100 몰에 대하여 2몰 이상으로 혼합하여 소결체를 형성할 경우, 소결체 내에 Al_2O_3 상이 석출되는 반면, Al_2O_3 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG)을 1.0:100의 몰비로 혼합하여 소결체를 형성할 경우, Al_2O_3 상의 석출없이 YAG 단일상으로 이루어진 YAG 소결체를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0161]

[0162] <실험 예 2>

[0163] Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비에 따른 Al_2O_3 상 석출 여부를 보다 상세히 확인하기 위하여, Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100, 1.2:100, 1.4:100, 1.6:100 및 1.8:100, 2.0:100, 3.0:100의 몰비로 혼합 후 1450℃ 온도에서 열간가압소결하여 YAG 소결체를 제조하고 각각에 대해 실험 예 1과 동일한 방법으로 상대밀도(relative density, RD) 및 결정상 분석을 수행하였으며, 그 결과를 아래의 표 1, 도 4 및 도 5에 나타내었다.

표 1

[0164]

	Relative density(%)							
	A0	A1	A1.2	A1.4	A1.6	A1.8	A2	A3
Y/Al	0.6	0.5976	0.5971	0.5967	0.5962	0.5957	0.5952	0.5929

1450℃	98.46	99.64	99.64	99.68	99.66	99.69	99.80	99.88

[0165] 상기 표 1을 통해 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말만을 사용하여 1450℃ 온도에서 열간가압소결하여 제조한 소결체(A0)의 경우, 99% 미만의 상대밀도를 갖는 반면, $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말에 Al_2O_3 분말을 혼합한 혼합분말을 사용하여 1450℃ 온도에서 열간가압소결하여 제조한 소결체(A1, A1.2, A1.4, A1.6, A1.8, A2, A3)의 경우 99%이상의 높은 상대밀도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0166] 또한, 이에 대한 XRD 및 SEM 분석 결과, A0, A1, A1.2, A1.4, A1.6, A1.8, A2, A3 소결체 모두에서 YAG상이 주결정상으로 나타났으며, A0, A1, A1.2 및 A1.4의 소결체는 Al_2O_3 상의 석출없이 YAG 단일상으로 이루어진 반면, A1.6, A1.8, A2, A3는 불균일한 조성을 갖는 영역이 나타났으며, 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, EDS 분석 결과 상대적으로 어두운 영역에서 YAG 에서의 Y 및 Al의 화학적 당량비보다 현저히 초과된 과량의 Al이 검출되는 것을 확인하였다.

[0167] 상기 결과를 통해 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 혼합한 혼합분말을 사용하여 고밀도 YAG 소결체를 형성하되, $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말 100 몰에 대하여 Al_2O_3 분말을 1.6몰 이상으로 혼합할 경우, 소결체 내에 Al_2O_3 상이 석출되는 반면, Al_2O_3 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG)을 1.0:100 내지 1.4:100의 몰비로 혼합하여 소결체를 형성할 경우, Al_2O_3 상의 석출없이 YAG 단일상으로 이루어진 YAG 소결체를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0169] <실험 예 3>

[0170] 실시 예 및 비교 예에서 Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말의 혼합비를 달리하여 제조한 YAG 소결체의 내플즈마성을 평가하기 위하여, CF_4:Ar:O_2=4:1:1의 기체로 1500W의 플라즈마 및 500W의 바이어스를 2시간 가하는 조건으로 플라즈마 식각 후 표면 조도 변화를 원자힘현미경(AFM)를 통해 확인하고, 표면 변화를 주사전자현미경(SEM)을 통해 확인하였으며, 그 결과를 아래의 표 2, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

표 2

[0171]

	표면조도(Roughness, nm)			
	A0	A1	A2	A3
식각 전	5.3	1.0	1.4	1.0
식각 후	45.5	17.6	24.0	28.0

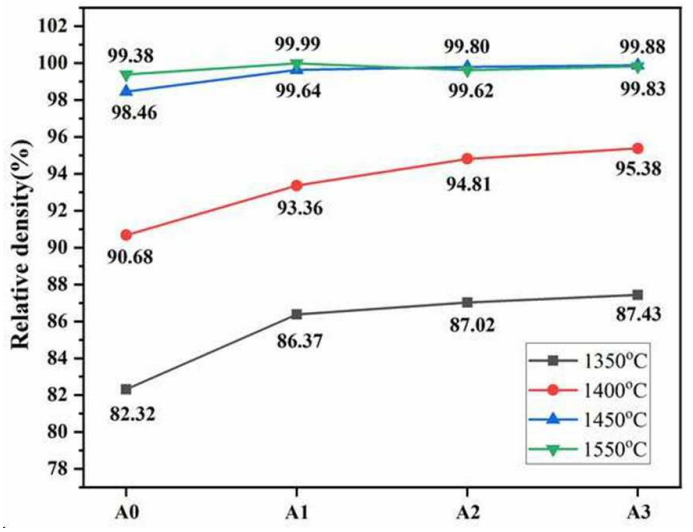
[0172] 상기 표 2 및 도 6에 나타난 바와 같이, Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 1.0:100의 몰비로 혼합하여 제조한 YAG소결체(A1)의 경우, Al_2O_3 분말을 혼합하지 않거나 보다 많은 비율로 혼합한 경우(A0, A2, A3)보다 표면 조도 변화가 현저히 작은 것을 확인할 수 있다. 또한 도 7에 나타난 바와 같이, 모든 분말에서 2차상은 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0173] 상기 결과는, 일 실시 예에 따른 YAG 소결체는 보다 높은 밀도를 갖는 동시에 YAG 단일상으로 이루어져 플라즈마에 의해 식각되는 정도가 적은 반면, Al_2O_3 분말을 혼합하지 않고 제조한 YAG 소결체(A0)의 경우 보다 낮은 밀도를 가져 플라즈마에 의해 식각되는 정도가 보다 높고, Al_2O_3 분말 및 $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 분말을 2.0:100 및 3.0:100의 몰비로 혼합하여 제조한 YAG소결체(A2, A3)의 경우, YAG에 내플라즈마성이 낮은 Al_2O_3상이 혼입되어 있어, 플라즈마에 의해 식각되는 정도가 보다 높아진 것으로 예상된다.

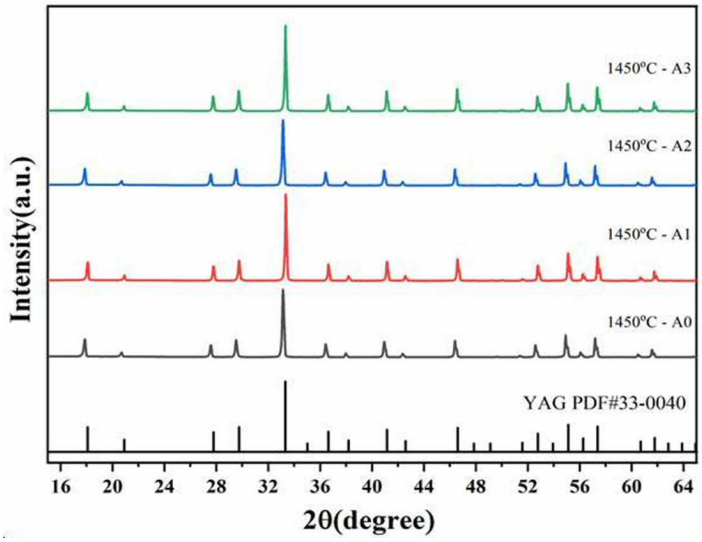
[0174] 상기 결과로부터 일 실시 예에 따른 YAG 소결체는 플라즈마에 의한 표면 조도 변화가 작음을 확인할 수 있고, 식각 전후에 표면조도 차이가 작은 경우, 플라즈마 식각에 의하여 발생하는 발생 입자가 챔버 밖으로 빠져나가기 용이하므로, 오염입자의 발생을 줄이는 효과를 가질 수 있어, 내플라즈마성이 현저히 우수한 것을 알 수 있다.

도면

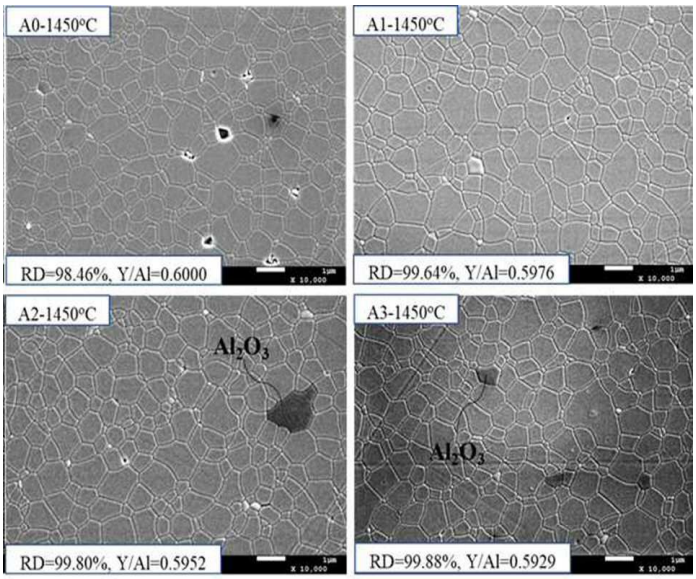
도면1


Relative density(%)
102
100
98
96
94
92
90
88
86
84
82
80
78
99.38
99.99
99.80
99.88
98.46
99.64
99.62
99.83
95.38
94.81
93.36
90.68
87.43
87.02
86.37
82.32
1350°C
1400°C
1450°C
1550°C
A0
A1
A2
A3

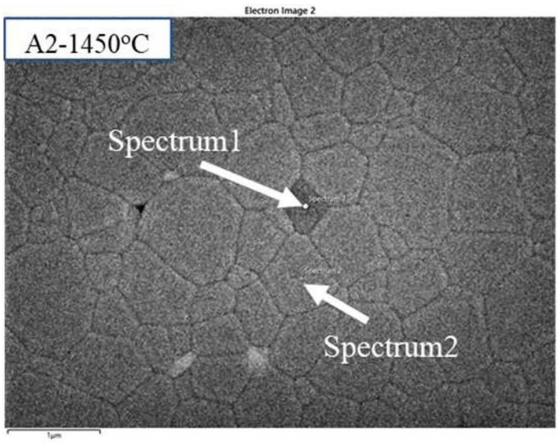
도면2


Intensity(a.u.)
1450°C - A3
1450°C - A2
1450°C - A1
1450°C - A0
YAG PDF#33-0040
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
2θ(degree)

도면3

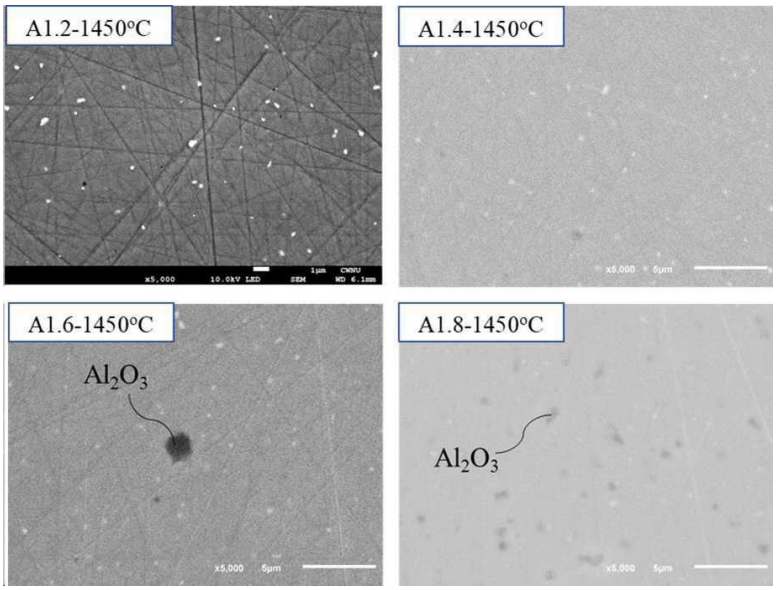


도면4

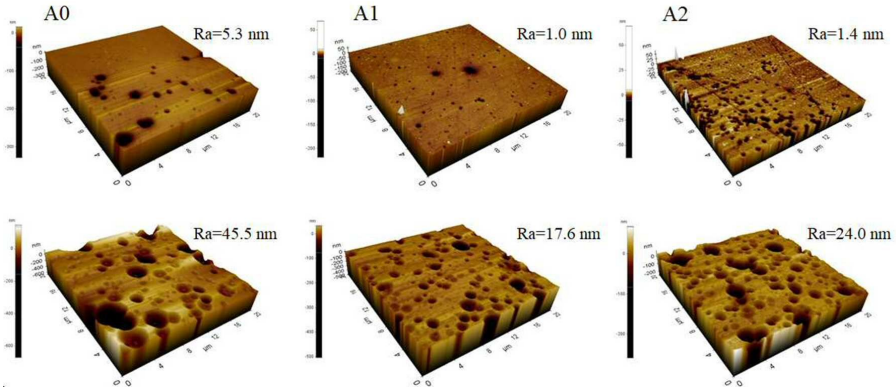


	Spectrum1		Spectrum2		Stoichiometry of YAG	
	Weight (%)	Atomic (%)	Weight (%)	Atomic (%)	Weight (%)	Atomic (%)
Y	37.57	12.04	51.20	18.64	44.95	15
Al	31.98	33.74	21.05	25.23	22.73	25
O	30.45	54.22	27.75	56.13	32.32	60
Total	100	100	100	100	100	100

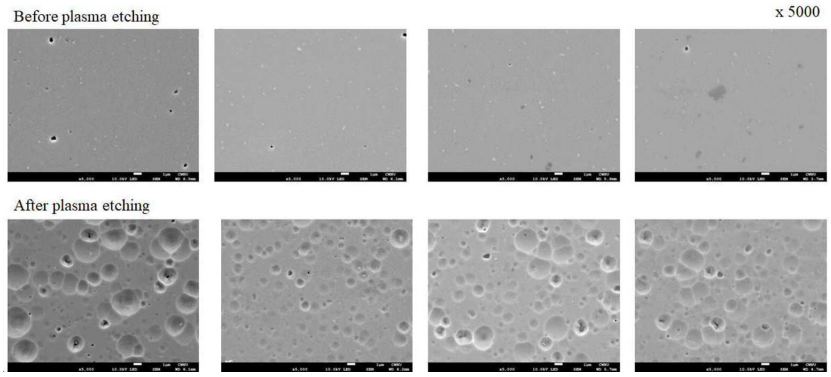
도면5


A1.2-1450°C
A1.4-1450°C
A1.6-1450°C
Al_2O_3
A1.8-1450°C
Al_2O_3

도면6


A0
Ra=5.3 nm
A1
Ra=1.0 nm
A2
Ra=1.4 nm
Ra=45.5 nm
Ra=17.6 nm
Ra=24.0 nm

도면7


Before plasma etching
x 5000
After plasma etching