

명세서

발명의 명칭: 대기 플라즈마 용사법에 의한 고밀도의 이트리아 피막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 이트리아 용사 피막 기술분야

- [1] 본 발명은 Y_2O_3 용사용 분말의 대기 플라즈마 용사법을 이용하여 고밀도의 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [2] 반도체 제조 공정에서 실리콘 웨이퍼 등의 기판 회로의 고집적화를 위한 미세 가공을 하기 위해 플라즈마 건식 식각 공정의 중요성은 갈수록 중요해지는 추세이다.
- [3] 이러한 환경에서 사용되기 위해 플라즈마 저항성이 우수한 소재들이 챔버 부재로 이용되거나 부재의 표면을 내플라즈마성이 우수한 물질로 피막을 형성하여 부재의 수명을 높이는 방안들이 제안되었다.
- [4] 이 중 기체의 표면을 각종 재료로 피복함으로써 새로운 기능성을 부여하는 기술은, 종래부터 여러 분야에서 이용되고 있다. 이 표면 피복 기술의 하나로서, 예를 들어, 기체의 표면에 세라믹스 등의 재료로 이루어지는 용사 입자를, 연소 또는 전기 에너지에 의해 연화 또는 용융 상태로 분사함으로써 이루어지는 용사 피막을 형성하는 용사법이 알려져 있다.
- [5] 일반적으로, 용사 코팅은 미세한 분말들을 가열하여 용융시키고, 용융된 분말들을 모재의 피코팅면을 향해 분사시킴으로써 수행된다. 상기 분사된 용융 분말이 급냉되면서 용융 분말이 응고되어 주로 기계적 결합력으로 상기 코팅 대상면에 적층된다.
- [6] 상기 용사 코팅 중 고온의 플라즈마 불꽃을 이용하여 상기 분말들을 용융하는 플라즈마 용사 코팅은 고용융점의 텅스텐이나 몰리브덴과 같은 금속과 세라믹의 코팅에는 필수적으로 사용된다. 상기 용사 코팅은 모재의 재질적 특성을 살려 내마모, 내부식, 내열 및 열장벽, 초경, 내산화, 절연, 마찰특성, 방열, 생체기능 내방사성의 특성을 나타내는 고기능성 소재를 생산하는데 유리할 뿐 만 아니라, 화학기상증착이나 물리기상증착 등의 다른 코팅 방법에 비해 넓은 면적의 대상물을 빠른 시간 내에 코팅할 수 있다.
- [7] 그리고 반도체 디바이스 등의 제조 분야에 있어서는, 일반적으로, 불소, 염소, 브롬 등의 할로젠계 가스의 플라즈마를 사용한 건식 에처에 의해 반도체 기판의 표면에 미세 가공을 실시하는 것이 행하여지고 있다. 또한, 건식 에처 후에는 반도체 기판을 취출한 챔버(진공 용기)의 내부를 산소 가스 플라즈마를 사용하여 클리닝하고 있다. 이때, 챔버 내부에서 반응성이 높은 산소 가스 플라즈마나 할로젠 가스 플라즈마에 노출되는 부재가 부식될 가능성이 있다. 그리고 당해 부재로부터 부식(침식) 부분이 입자상으로 탈락하면, 이러한 입자는 반도체 기판에

부착되어서 회로에 결함을 초래하는 이물(이하, 당해 이물을 파티클이라고 한다)이 될 수 있다.

- [8] 따라서, 종래부터 반도체 디바이스 제조 장치에 있어서는 파티클의 발생을 저감시킬 목적으로 산소 가스나 할로젠 가스 등의 플라즈마에 노출되는 부재에 내플라즈마 침식성을 구비하는 세라믹의 용사 피막을 설치하는 것이 행하여지고 있다.
- [9] 이 파티클 발생 요인으로서서는 진공 챔버 내에 부착된 반응 생성물의 박리 이외에 할로젠 가스 플라즈마나 산소 가스 플라즈마를 사용하는 것에 의한 챔버의 열화를 들 수 있다. 또한, 본 발명자들의 검토에 의하면, 건식 에칭 환경 하에서 용사 피막으로부터 발생하는 파티클의 수나 크기는 용사 피막을 구성하는 입자끼리의 결합력의 강약이나 또는 미용융 입자의 존재 또는 높은 기공률로부터 기인하는 것으로 알려져 있다.
- [10] 특히, 세라믹의 용사 피막내 코팅 내부의 밀도가 높아질수록 건식 에칭 공정에서의 기공 등의 결함에 의한 CF_x 계열 공정 가스의 흡착되는 정도가 감소하여 플라즈마 이온 충돌에 의한 식각을 줄일 수 있다.
- [11] 일반적으로 고밀도의 용사 피막을 형성하기 위한 코팅방법으로는 현탁액 플라즈마 용사법(Suspension Plasma Spray, SPS)이 있으며, 현탁액 플라즈마 용사법(SPS)은 대기 플라즈마 용사법(Air Plasma Spray, APS) 방식에 비해 제조 방식이 복잡하며 제조 단가가 높아지는 단점이 있다.
- [12] 현탁액 플라즈마 용사법(SPS) 기술은 상대적으로 높은 열원에 의하여 반도체 챔버 내 코팅시 높은 공정 온도를 수반하여 제품의 변형 등의 문제가 발생하며, 입자의 크기가 감소함에 따라 입자 비행 거리가 짧아져 플라즈마 장비와 코팅하고자 하는 기판의 작업 거리가 가까워져 작업이 일부 제한된다. 또한 SPS 기술은 물과 입자가 분산되어 있는 현탁액 상태로 동일 부피 주입 시 코팅의 성막 속도가 낮아 추가적인 공정 시간의 발생하여 제조원가가 높다.
- [13] 또한, 반도체의 공정 조건이 가혹화 됨에 따라 RF 플라즈마 고출력 장비에서는 150 μ m 이상의 안정적인 후막 형성이 필요한데, SPS 기술은 150 μ m 이상의 후막을 형성 시키면 내부의 균열이나 잔류응력에 의한 박리가 발생되어 수 백 μ m 수준의 코팅 두께를 달성하는 것이 기술적으로 한계가 있다.
- [14] 따라서, 기존의 대기 플라즈마 용사법(APS)을 이용하여 고밀도의 용사 피막을 구현할 수 있는 기술의 개발이 필요한 실정이다.
- [15] 통상의 APS 용사법에 사용하는 용사 재료의 분말은 수 μ m 수준의 1차 입자가 모여 20~40 μ m 의 과립 분말을 형성하는데, 이러한 용사 재료를 구성하는 1차 분말을 1 μ m 이하로 작게 구성함으로써 용사 피막의 밀도를 높이는 방법이 제안되었다. 그러나 이러한 방법의 경우에 과립 분말의 비표면적이 증가함에 따라 입자 내부에 있는 1차 분말에 균일하게 열이 전달되지 않아 용사피막의 표면 또는 내부에 미용융 또는 재 용융 상태를 포함하는 피막이 형성되어 건식 에칭 공정에서 파티클 발생 원인으로 작용하게 된다.

- [16] 또한, 과립 분말로 형성된 2차 입자가 너무 작아지면, 과립 분말들 사이의 정전기적 인력에 의하여 입자들끼리 뭉치게 되어 대기에서 이송이 현실적으로 어렵거나, 입자의 이송 이후 낮은 입자 질량으로 인하여 중심부 프레임에 이송되지 못하고 다른 곳으로 흩어지게 될 가능성이 높다.
- [17] 고밀도의 코팅 층을 구성하기 위한 또 다른 방법으로는 이격거리(모재와 플라즈마 간의 거리)를 가깝게 하여 코팅하는 방법이 있다. 이는 용융된 즉 파티클(Particle), 즉 용사용 분말의 큰 운동 에너지 및 짧은 냉각 시간으로 인해 상대적으로 고밀도의 코팅 형성이 가능해진다.
- [18] 하지만 가까운 이격거리로 인해 용융된 용사용 분말의 이동 거리가 짧아져 탈산 현상이 발생하며, 이로 인해 일부 혹은 전체적으로 용사 피막의 표면이 흑색으로 변화되며 기존과 다른 피막 색상은 다음과 같은 문제를 야기할 수 있다.
- [19] 용사 피막이 흑색일 경우 반도체 공정 사용 후 오염물과 구별하기 어려워 세정 및 리코팅 주기 도래 예측하기 어려우며, 용사 피막의 색상 변화는 방사율을 변화시켜 반도체 공정 조건을 변경해야 하는 문제점이 발생한다.
- [20] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 흑색화된 용사 피막을 대기(산소가 포함된) 분위기 열처리하여 용사 피막의 표면을 백색으로 회복가능 하지만 추가적인 열처리 공정으로 인하여 제작 속도의 하락 및 제조 원가의 상승으로 이어지며, 추가적으로 반도체 챔버 대부분이 금속 소재로 이루어져 있어 열처리 공정에서 소재의 열적 손상이 발생할 수 있다.
- [21] 종래의 기술로서, 한국공개특허 제10-2016-0131918호(2016.11.16.)에 개시된 용사용 재료는 구성 원소로서 희토류 원소(RE), 산소(O) 및 할로젠 원소(X)를 포함하는 희토류 원소 옥시할로젠화물(RE-O-X)을 포함하며, 희토류 원소에 대한 할로젠 원소의 몰비(X/RE)가 1.1 이상이고, 이로 인해 내플라즈마성이 향상되고 기공률이나 경도 등의 특성이 개선됨을 기재하였다.
- [22] 상기에 기술된 바와 같이, 종래에 이르기까지 산화이트륨 용사 재료의 물성 한계를 극복하기 위해, 기공률 및 경도 등의 물성을 향상시킨 이트륨 옥시불화물 용사재료를 제조하는 기술들이 제안되었음에도 불구하고, 내플라즈마성 향상을 위한 치밀한 용사 피막을 제조하기 위한 기술 개발에 대한 요구가 산업적인 측면에서 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [23] 본 발명의 주된 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, Y_2O_3 용사용 분말과 함께 물(증류수)을 공급함으로써, 산화이트륨의 탈산 현상을 방지하여 용사 피막의 색상 변화가 진행되지 않게 막으며, 스프레이 유닛의 이격거리(모재와 플라즈마 간의 거리)를 상대적으로 가깝게 배치하여 용사용 분말의 큰 운동 에너지를 이용하여 치밀한 산화이트륨 용사 피막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [24] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현예는, 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 50 내지 130 mm의 거리에 배치하고, Y_2O_3 용사용 분말을 대기 플라즈마 용사하여 기재 상에 이트리아 용사 피막을 형성하며, 상기 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 50 ~ 400 ml/m의 속도로 물을 공급하는 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법을 제공한다.
- [25]
- [26] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 대기 플라즈마 용사는, 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 80 내지 120 mm의 거리에 배치할 수 있다.
- [27] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 200 ~ 350 ml/m의 속도로 물을 공급할 수 있다.
- [28] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐과 기재 사이에 2:8 ~ 8:2 거리일 수 있다.
- [29] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐과 기재 사이에 3:7 ~ 5:5 거리일 수 있다.
- [30] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 25 내지 50 mm 일 수 있다.
- [31] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 물이 공급되는 4개의 물 공급 노즐은 서로 90° 간격으로 배열되어 4 방향에서 물이 공급될 수 있다.
- [32] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 물이 공급되는 8개의 물 공급 노즐은 서로 45° 간격으로 배열되어 8 방향에서 물이 공급될 수 있다.
- [33] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 물 공급 노즐에 사용되는 오리피스는 원형 모양이고, 상기 오리피스의 크기는 0.007 ~ 0.011 in 일 수 있다.
- [34] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 Y_2O_3 용사용 분말의 평균 입도는 5 ~ 60 μm 일 수 있다.
- [35] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 이트리아 용사 피막의 두께는 100 내지 300 μm 일 수 있다.
- [36] 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에서, 본 발명은 상기 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법에 의해 형성된 이트리아 용사 피막을 제공한다.
- [37] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 이트리아 용사 피막의 색차계 측정값 L은 85 이상일 수 있다.
- [38] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 이트리아 용사 피막의 기공률이 2.6% 미만일 수 있다.
- [39] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 이트리아 용사 피막의 기공률이 1.0% 미만일 수 있다.

발명의 효과

- [40] 본 발명에 따라 제조된 이트리아 용사 피막은 1.5% 이하의 고밀도의 백색화 용사 코팅층이 형성되어 건식 에칭 공정에 있어서 공정 가스에 의한 식각률이 줄어들어 반도체 챔버내 부재의 코팅재료로 사용할 때 내구성이 우수하며, 식각 현상에 의한 코팅물이 탈리되는 현상이 억제되어 반도체 웨이퍼의 수율 향상에 기여할 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명에 따른 이트리아 용사 피막의 제조방법은 제조 공정 중 코팅층 표면을 백색화시킴으로써, 합리적인 공정 시간을 제공하며, 추가적인 비용 상승 없이 고품질의 용사 코팅층을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [42] 도 1은 본 발명에 따른 이트리아 용사 피막의 제조방법에 있어서 물(증류수)를 공급하는 모식도이다.
- [43] 도 2는 본 발명에 따른 (a) 비교예 1 (b) 비교예 2 (c) 실시예 1 (d) 실시예 2에 따른 용사 피막의 표면의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- [44] 도 3은 본 발명에 따른 (a) 비교예 1 (b) 비교예 2 (c) 실시예 1 (d) 실시예 2에 따른 용사 피막의 측면의 저배율에서 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- [45] 도 4는 본 발명에 따른 (a) 비교예 1 (b) 비교예 2 (c) 실시예 1 (d) 실시예 2에 따른 용사 피막의 측면의 고배율에서 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- [46] 도 5는 색차계의 측에 따른 값이 의미하는 바를 나타낸 것이다.
- [47] 도 6은 이트리아, SPS 코팅막, 비교예 1, 실시예 2에 따른 용사 피막의 x-선회절 분석법(XRD) 분석 결과이다.
- [48] 도 7은 비교예 1, 실시예 2에 따른 용사 피막의 표면의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [49] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [50] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [51]
- [52] 반도체의 제조 공정에서는 게이트 에치 장치, 절연막 에치 장치, 레지스트막 에치 장치, 스퍼터링 장치, CVD 장치 등이 이용되고 있다. 한편, 액정의 제조 공정에서는 박막 트랜지스터를 형성하기 위한 에치 장치 등이 이용되고 있다. 또한, 이들 제조 장치에서는 미세 가공에 의한 고집적화 등을 목적으로 플라즈마 발생 기구를 구비한 구성을 취하고 있다.

- [53] 이들 제조 공정에서 처리 가스로서는 불소계, 염소계 등의 할로젠계 부식 가스가 이들의 높은 반응성으로 인해 상술한 장치에 이용되고 있다. 불소계 가스로서는 SF_6 , CF_4 , CHF_3 , ClF_3 , HF , NF_3 등을, 염소계 가스로서는 Cl_2 , BCl_3 , HCl , CCl_4 , SiCl_4 등을 들 수 있으며, 이들 가스가 도입된 분위기에 마이크로파나 고주파 등을 도입하면 이들 가스는 플라즈마화된다. 이들 할로젠계 가스 또는 그의 플라즈마에 노출되는 장치 부재에는 표면에 재료 성분 이외의 금속이 매우 적고, 또한 높은 내식성을 가질 것이 요구된다.
- [54] 따라서, 본 발명은 플라즈마 에칭 장치용 부재를 피막하는 내 플라즈마성이 우수한 용사 피막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [55] 본 발명에 따른 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법은 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 50 내지 200 mm의 거리에 배치하고, Y_2O_3 용사용 분말을 대기 플라즈마 용사하여 기재 상에 이트리아 용사 피막을 형성하며, 상기 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 50 ~ 400 ml/m의 속도로 물을 공급하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.
- [56] 본 발명의 용사 피막을 제조하기 위한 대기 플라즈마 용사법에 있어서, 고밀도의 코팅층을 형성하기 위하여 모재(코팅 대상물)와 플라즈마 유닛과의 이격거리를 가깝게 하여 코팅하는 방법이 있다.
- [57] 그러나, 가까운 이격거리로 인해 용융된 용사용 분말의 이동 거리가 짧아져 탈산 현상이 발생하며, 이로 인해 용사 피막의 표면이 흑색으로 변화되며, 기존과 다른 피막 색상은 반도체 공정 사용 후 오염물과 구별하기 어려워 세정 및 리코팅 주기 도래 예측하기 어려우며, 용사 피막의 색상 변화는 방사율을 변화시켜 반도체 공정 조건을 변경해야하는 문제점이 발생한다.
- [58] 따라서, 본 발명에 따른 이트리아 용사 피막의 제조방법은 스프레이 유닛을 기재 상을 상대적으로 가까운 거리(50 내지 130 mm)에 배치하고, 동시에 이트리아 성분의 탈산 현상을 방지하기 위하여 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 50 ~ 400 ml/m의 속도로 물(증류수)을 공급함으로써, 기공률이 낮고, 치밀한 이트리아 용사 피막을 형성할 수 있다.
- [59] 상기 대기 플라즈마 용사 코팅내 스프레이 건은 코팅물질을 플라즈마 불꽃(flame)을 이용하여 용융시켜, 용융된 상기 코팅물질을 기재 상에 용사한다. 예를 들어, 상기 플라즈마 불꽃은 아르곤 가스(Ar), 질소 가스(N_2), 수소 가스(H_2), 헬륨 가스(He) 등을 포함하는 플라즈마 가스의 일부가 해리되어 형성될 수 있다.
- [60] 상기 대기 플라즈마 용사 코팅은 용사 공정변수로서 불활성 가스의 유량이 320 내지 420 SCFH이고, 질소 가스의 유량은 120 내지 160 SCFH인 것이 바람직하며, 수소 가스의 유량은 120 내지 160 SCFH인 것이 바람직하다.
- [61] 또한 상기 대기 플라즈마 용사 코팅은 플라즈마 발생전류가 360 내지 460 A인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 380 내지 440 A일 수 있다.

- [62] 상기 플라즈마 용사 코팅은 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 50 내지 130 mm의 거리에 배치하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 기재 상을 상대로 80 내지 120 mm의 거리에 배치될 수 있다.
- [63] 상기 스프레이 유닛과 상기 기재 표면과의 거리가 대략 50mm보다 가까운 경우에는 기재와 플라즈마의 거리가 너무 가까워 모재의 변형이 일어나며, 큰 열에너지로 인해 코팅층의 박리 위험성이 존재하며, 130 mm보다 먼 경우에는 이트리아 분말의 비행거리가 늘어남에 따라, 기재상에 도달한 용융된 과립 분말의 고체화가 진행되며, 운동 에너지가 줄어들어 피막내 기공이 형성되므로 치밀도가 낮은 피막이 형성된다.
- [64] 여기서, 이트리아 성분의 탈산 현상을 방지하기 위하여 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 물을 공급함으로써, 백색화된 이트리아 용사 피막을 형성할 수 있다.
- [65] 이때, Y_2O_3 용사용 분말과 함께 50 ~ 400 ml/m의 속도로 물(증류수)을 공급할 수 있으며, 바람직하게는 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 200 ~ 350 ml/m의 속도로 물(증류수)을 공급할 수 있다.
- [66] 또한, 일 예로서 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐과 기재 사이에 2:8 ~ 8:2 거리일 수 있으며, 바람직하게는 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐과 기재 사이에 3:7 ~ 5:5 거리일 수 있다.
- [67] 일 실시예로서, 플라즈마 형성 노즐과 기재표면과의 거리가 100 mm인 경우에 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 20 내지 80 mm일 수 있으며, 바람직하게는 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 30 내지 50 mm일 수 있다.
- [68] 일 실시예로서, 플라즈마 형성 노즐과 기재표면과의 거리가 50 mm인 경우에 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 10 내지 40 mm일 수 있으며, 바람직하게는 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 15 내지 25 mm일 수 있다.
- [69] 또한 일 실시예로서, 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 25 내지 50 mm일 수 있으며, 바람직하게는 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 35 내지 45 mm일 수 있다.
- [70] 또한, 상기 물이 공급되는 복수의 물 공급 노즐은 불규칙적으로 배열되거나, 또는 규칙적으로 배열될 수 있으며, 일 예로서 4개의 물 공급 노즐은 서로 90° 간격으로 배열되어 4 방향에서 물이 공급될 수 있으며, 바람직하게는 하기도 1에서 도시한 바와 같이, 상기 물이 공급되는 8개의 물 공급 노즐은 서로 45° 간격으로 배열되어 8 방향에서 물이 공급함으로써 Y_2O_3 용사용 분말에 고르게 물(증류수)을 공급하여 이트리아의 탈산 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [71] 또한, 일 예로서 상기 물 공급 노즐에 사용되는 오리피스는 어떤 형상이어도 상관 없으나, 원형 모양의 오리피스를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 오리피스의 크기는 제한되지 않으나, 0.007 ~ 0.011 인치(in)인 것이 바람직하다.

- [72] 상기 플라즈마 용사 코팅법에 있어서, 상기 이트리아 용사 피막은 50 내지 500 μm 의 두께를 형성하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게 100 내지 300 μm 의 두께를 형성하는 것이 바람직하다.
- [73] 이때, 상기 Y_2O_3 용사용 분말의 평균 입도는 5 ~ 60 μm 인 것이 바람직하며, 바람직하게는 10 ~ 40 μm 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 15 ~ 30 μm 일 수 있다.
- [74] 상기 Y_2O_3 용사용 분말의 크기가 5 μm 미만이면 용사 코팅시 분말의 흐름성이 낮아서 균일한 막을 구현할 수 없고, 프레임에 분말이 전달되기 전에 산화되거나 프레임 중심에 전달되지 않아 치밀한 막을 형성 하기 위한 액적 비상 속도 및 열량을 충족시키기 어려워 기공이 높거나 경도가 낮은 막을 형성하게 된다. Y_2O_3 용사용 분말의 평균 직경이 60 μm 초과이면 과립 분말의 용융 비표면적이 감소하여 완전 용융이 되지 않아 코팅 막질 내 미용융 부분이 발생 되어 본 발명에서 요구하는 용사 피막의 품질을 만족시키기 어렵다.
- [75] 또한, 본 발명에 있어서 용사 피막을 피복하는 기재는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이러한 용사용 재료의 용사에 제공하여 원하는 내성을 구비할 수 있는 재료를 포함하는 기재라면, 그 재질이나 형상 등은 특별히 제한되지 않는다. 이러한 용사되는 기재를 구성하는 재료로서는, 예를 들어, 반도체 제조 장치용 부재 등을 구성하는 알루미늄, 니켈, 크롬, 아연 및 이들의 합금, 알루미늄, 질화 알루미늄, 질화 규소, 탄화 규소 및 석영 유리 중에서 적어도 한가지 이상의 조합에서 선택하는 것이 바람직하다.
- [76] 이러한 기재는, 예를 들어, 반도체 디바이스 제조 장치를 구성하는 부재이며, 반응성이 높은 산소 가스 플라즈마나 할로젠 가스 플라즈마에 노출되는 부재여도 된다.
- [77] 상기 기재 표면은 플라즈마 용사 전에, JIS H 9302 에 규정되어 있는 세라믹스 용사 작업 표준에 준거하여 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 그 기재 표면의 녹이나 유지류 등을 제거한 후, Al_2O_3 , SiC 등의 연삭 입자를 분사하여 조면화하고, 용사 과립 분말이 부착되기 쉬운 상태로 전처리한다.
- [78] 종래의 이트리아 용사 막은 코팅층 내 높은 기공률 형성하게 되는 반면, 본 발명에서는 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 50 내지 130 mm의 거리에 배치하고, Y_2O_3 용사용 분말을 대기 플라즈마 용사하여 기재 상에 고밀도의 이트리아 용사 피막을 형성하고, 또한 상기 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 플라즈마 형성 노즐에서 25 내지 50 mm 위치에서 50 ~ 400 ml/m의 속도로 물을 공급하여 짧은 거리에서 이트리아의 탈산 현상을 억제하여 백색화된 고밀도의 이트리아 용사 피막이 제조된다.
- [79] 따라서, 상기 방법으로 제조된 이트리아 용사 피막은, 기존 용사 피막 대비 기공률 수준이 우수하여 기존 에칭 공정에 사용되는 반도체 챔버에 적용 되어 우수한 내구성을 나타내며, 식각 가스에 의한 코팅물이 탈리되는 현상이 억제된다.

- [80] 일례로서, 상기 이트리아 용사 피막의 제조방법으로 형성된 이트리아 용사 피막의 색차계 측정값 L은 85 이상일 수 있다.
- [81] 또한 일례로서, 상기 이트리아 용사 피막의 제조방법으로 형성된 이트리아 용사 피막은 기공률이 2.6% 미만일 수 있으며, 바람직하게는 1.5% 미만일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1% 미만일 수 있다.

[82]

- [83] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예에는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[84]

[85] **비교예 1~2 및 실시예 1~2**

- [86] 상기 Y_2O_3 용사 재료 및 플라즈마 건을 이용하여 열원 가스로 아르곤, 질소 및 수소 가스를 흘려 용사건을 이동시키면서 80~120 kW의 파워에서 플라즈마를 생성하여 생성된 플라즈마를 이용하여 원료 분말을 용융시켜 모재에 코팅막을 형성했다. 코팅막의 두께는 150~250 μm 로 가지도록 형성하였고, 실험 조건은 하기 표 1에 나타내었다. 또한 제조된 용사피막 표면의 CCD 이미지를 도 2에 도시하였고, 제조된 용사피막 측면의 주사전자현미경 이미지를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

- [87] [표1]

No.	물 공급 사용 유무	이격거리	기공 률 (%)	경도 (Hv)	L	a	b
비교예 1	X	160	4.32	450	91.17	-0.22	0.18
비교예 2	X	100	2.33	525	41.89	-0.43	-0.62
실시예 1	O	160	2.54	512	91.57	-0.33	0.17
실시예 2	O	100	0.85	535	91.18	-0.32	0.19

- [88] **실험예 1: 용사 피막의 관찰**

- [89] 하기 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 비교예 1~2 및 실시예 1~2에 따른 용사 피막의 표면 및 측면의 전자주사현미경(SEM) 사진이며, 도 3 및 도 4의 용사 피막 측면의 전자주사현미경(SEM) 사진을 통해서 실시예 2에 따른 용사 피막내 기공률이 낮고 치밀한 박막을 형성하였다는 것을 확인하였다.

- [90] 또한, 기공률의 측정은 이하와 같이 하여 행하였다. 즉, 용사 피막을 기재의 표면에 직교하는 면으로 절단하고, 얻어진 단면을 수지 매립 연마한 후, 전자 현미경(JEOL, JS-6010)을 사용하여 그 단면 화상을 촬영하였다(도 3 및 도 4). 이 화상을 화상 해석 소프트웨어(MEDIA CYBERNETICS, Image Pro)를 사용하여 해석함으로써, 단면 화상 중의 기공 부분의 면적을 특정하고, 이러한 기공 부분의 면적이 전

단면에 차지하는 비율을 산출함으로써 구하여 용사 피막의 단면에 나타난 기공의 면적을 통해 얻은 기공률(porosity)를 표 1 중에 나타내었다.

- [91] 실시예 1 내지 2는 기공률 2.6% 미만의 값을 보여주어 본 발명에 의한 이트리아 용사 피막의 치밀도가 종래에 이용된 방식의 용사 피막에 비하여 증가하였다는 것을 나타내며, 또한 색차계 L 값이 85 이상을 나타내어 백색화된 이트리아 용사 피막이 형성된 것을 확인하였다.

[92]

[93] 실험예 2: 결정구조 분석

- [94] 하기 도 6에서 도시한 바와 같이, 실시예 2에 따른 용사 피막은 전자주사현미경(SEM)으로 x-선회절분석법(XRD) 분석 결과 고밀도 코팅으로 알려진 SPS 대비 cubic 결정 구조가 monoclinic 구조에 비하여 높은 비율로 존재하는 것을 확인하였다.

[95]

[96]

[97] 실험예 3: 경도 측정

- [98] 상기 표 1 중의 「Hardness」의 란은, 각 용사 피막의 비커스 경도의 측정 결과를 나타내고 있다. 비커스 경도의 측정은, 미소 경도 측정기(회사명, 모델명)를 사용하고, 대면각 136°의 다이아몬드 압자에 의해 시험력 294.2 mN을 부하했을 때에 구해지는 비커스 경도(Hv0.2)이다.
- [99] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 2의 용사피막은 비교예 1 및 2의 용사 피막의 경도와 유사한 범위를 나타내는 것을 확인하였다.

[100]

[101] 실험예 4: roughness 측정

- [102] 본 발명의 실시예 2와 비교예 1에서 제조된 코팅막의 표면 거칠기(roughness, μm)를 조도 측정기(SJ-201)로 측정하였고, 그 결과는 하기 도 7에 나타내하였다.
- [103] 하기 도 7에서 도시한 바와 같이, 10~60 μm 수준의 분말을 사용하여 용사 피막을 형성했을 경우 비교예 1에 따른 용사 피막은 3~6 μm 수준의 표면 거칠기를 나타내는 반면, 실시예 2에 따른 용사 피막은 경우 1~4 μm 수준의 표면 거칠기를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 물 사용을 통해 거칠기 감소가 이루어 지는 것을 확인하였다.

[104]

[105] 실험예 5: 용사 표면 색차계 측정

- [106] 하기 도 2는 본 발명에 따른 비교예 1~2 및 실시예 1~2에 따른 용사 피막의 표면 CCD 사진이며, 동일한 이격거리인 비교예 2 및 실시예 2 중에서 물을 사용한 실시예 2가 백색을 나타내는 것을 확인하였다.
- [107] 상기 표 1에서 L, a, b란은 용사 피막 표면의 색차계 측정 결과를 나타내고 있다. 이 중 L 값은 명도를 나타내며 큰 값을 나타낼수록 밝은 것으로 동일한 이격거리

인 비교예 2 및 실시예 2 중에서 물을 사용한 실시예 2가 큰 값을 나타내므로 백색을 나타내는 것을 확인 하였다.

[108]

[109] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 50 내지 130 mm의 거리에 배치하고, Y_2O_3 용사용 분말을 대기 플라즈마 용사하여 기재 상에 이트리아 용사 피막을 형성하며, 상기 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 50 ~ 400 ml/m의 속도로 물을 공급하는 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 대기 플라즈마 용사는, 스프레이 유닛을 기재 상을 상대로 80 내지 120 mm의 거리에 배치하는 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 Y_2O_3 용사용 분말과 함께 200 ~ 350 ml/m의 속도로 물을 공급하는 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐과 기재 사이에 2:8 ~ 8:2 거리인 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐과 기재 사이에 3:7 ~ 5:5 거리인 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 물이 공급되는 위치는 플라즈마 형성 노즐로부터 25 내지 50 mm인 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 물이 공급되는 4개의 물 공급 노즐은 서로 90° 간격으로 배열되어 4 방향에서 물이 공급되는 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 물이 공급되는 8개의 물 공급 노즐은 서로 45° 간격으로 배열되어 8 방향에서 물이 공급되는 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 물 공급 노즐에 사용되는 오리피스는 원형 모양이고, 상기 오리피스의 크기는 0.007 ~ 0.011 in인 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 Y_2O_3 용사용 분말의 평균 입도는 5 ~ 60 μm 인 것을 특징으로 하는 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.

- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 이트리아 용사 피막의 두께는 100 내지 300 μm 인 것을 특징으로 하는
이트리아 용사 피막을 제조하는 방법.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 이트리아 용사 피막을 제조하는 방법
에 의해 형성된 이트리아 용사 피막.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 이트리아 용사 피막의 색차계 측정값 L은 85 이상인 것을 특징으로
하는 이트리아 용사 피막.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 이트리아 용사 피막의 기공률이 2.6% 미만인 것을 특징으로 하는 이
트리아 용사 피막.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 이트리아 용사 피막의 기공률이 1.0% 미만인 것을 특징으로 하는 이
트리아 용사 피막.