

명세서

발명의 명칭: 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 세라믹 또는 금속 기재 표면에 형성되어 플라즈마에 의한 식각을 감소시키는 2층 코팅막 구조물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 공정 중 플라즈마에 노출되는 공정부품은 공정부품 표면의 국부적으로 패인 부분(홈; 이하 핏(pit)이라 한다)에서 우선적으로 식각이 발생하고, 시간이 경과함에 따라 공정부품 전체로 식각이 진행되면서 국부적으로 시작되었던 식각이 공정부품 표면 전체로 퍼지는 것으로 일반적으로 알려져 있다(Byung-Kuk Lee 외 5인, 비특허문헌 1).
- [3] 또한, 반도체 공정 중 플라즈마에 노출되는 공정부품 표면에 플라즈마에 대한 저항성이 있는 물질(예: Y_2O_3 , Junichi Iwasawa 외 4인, 비특허문헌 2)을 코팅함으로써 플라즈마 식각에 대한 보호층을 형성하여 왔다.
- [4] 그 한 실시예로 대한민국 등록특허 10-2213756(특허문헌 1) 기술은 기재(공정부품) 표면에 용사(thermal spray) 방법으로 플라즈마 보호 코팅층을 형성하는 기술이다. 다만 용사 방법에 의해 형성된 코팅층에는 반드시 균열과 기공이 포함되고, 이러한 균열과 기공의 기점에서 국부적으로 플라즈마 식각이 시작되어 공정부품 전체로 퍼져나가는 단점이 있었다.
- [5] 또한, 대한민국 등록특허 10-0938474(특허문헌 2) 기술은 공정부품 표면에 에어로졸 증착(AD; aerosol deposition) 방법으로 균열이 없고 기공이 거의 없는 코팅층을 형성하여 플라즈마 식각에 대한 보호층을 구현한 기술이다.
- [6] 대한민국 공개특허 10-2013-0044170(특허문헌 3) 기술은 플라즈마에 노출되는 에어로졸 증착층을 형성시키는 특허문헌 2 기술에 더하여 에어로졸 증착층 표면에 1~2 μm 의 깊이를 가지는 교차하는 스크래치(scratch)를 제공하는 기술이며,
- [7] 대한민국 등록특허 10-1563130(특허문헌 4) 기술은 특허문헌 3 기술에 더하여 공정부품의 표면의 골(valley)과 피크(peak)를 제거하고 코팅막을 형성시킨 후 이 코팅막 표면의 골과 피크를 제거하는 기술로서 특허문헌 1, 2, 3의 기술보다 더 향상된 내플라즈마성이 나타나도록 하는 기술이다.
- [8] 상기 특허문헌 1 내지 4의 코팅막(층)은 공통적으로 파우더를 분사(spray) 코팅하는 기술이 적용된 것으로서, 특허문헌 1은 용사 방법, 특허문헌 2, 3은 에어로졸 증착방법, 특허문헌 4는 용사방법 이외의 분사 코팅 방법에 의한 것이다.
- [9] 한편, 플라즈마 보호층을 형성하기 위한 방법으로서 용사 방법 이외의 코팅방법으로서 이온보조증착(IAD), 플라즈마 반응성 증착(PRD), 플라즈마

강화 CVD, 플라즈마 강화 증발, 물리적 증기 증착(PVD), 플라즈마 침지 이온 프로세스 프로세스 증착(plasma immersion ion process; PIIP) 기술(대한민국 등록특허 10-1309716, 특허문헌 5)이 있고, 플라즈마 보호층을 형성하기 위한 또 다른 방법으로서 PECVD(plasma-enhanced CVD), PVD(physical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 기술(대한민국 공개특허 10-2016-0143532, 특허문헌 6)이 있다.

- [10] 상기 특허문헌 1 내지 6의 기술은 공통적으로 플라즈마에 노출되는 공정부품 표면에 단일층으로 구성된 플라즈마 보호층이 형성되어 있다.
- [11] 한편, 플라즈마에 노출되는 공정부품 표면과 플라즈마 보호층 사이에 코팅층이 하나 더 형성된 기술들이 있다.
- [12] 대한민국 등록특허 10-1108692(특허문헌 7) 기술은 특허문헌 1의 용사 코팅층 위에 특허문헌 2의 에어로졸 증착층을 형성하여 내플라즈마성을 가지도록 한 기술인데, 색다른 점은 공정부품 위에 형성한 코팅층 표면의 가공을 샌드 블라스트(sand blast)를 통하여 거칠기(평균 표면 거칠기가 $0.4 \sim 2.3 \mu\text{m}$)를 거칠게 하여 에어로졸 증착층이 용사 코팅층과 잘 부착(adhesion)되도록 한 점이다.
- [13] 대한민국 등록특허 10-2182690(특허문헌 8) 기술은 플라즈마에 노출되는 공정부품 표면에 용사 코팅층을 형성하고, 상기 용사 코팅층의 표면 일부를 용융 처리하여 표면 용융층을 형성하고 상기 용융층 위에 에어로졸 증착층으로 표면 보완층을 형성한 기술이다.
- [14] 대한민국 등록특허 10-1817779(특허문헌 9) 기술은 특허문헌 1의 용사 코팅층 위에 특허문헌 2의 에어로졸 증착층을 형성하여 내플라즈마성을 가지도록 한 점은 특허문헌 7과 동일한데, 다만 상기 용사 코팅층과 에어로졸 증착층을 수화처리하는 것을 포함한다는 점에서 특허문헌 7과 차이가 있다.
- [15] 대한민국 공개특허 10-2019-0057753(특허문헌 10) 기술은 특허문헌 1의 용사 코팅층 위에 특허문헌 2의 에어로졸 증착층을 형성하여 내플라즈마성을 가지도록 한 점에서 특허문헌 7과 동일한데, 상기 용사 코팅층의 표면을 폴리싱(polishing) 한 점에서 특허문헌 7과 차이가 있다.
- [16] 앞서 살펴본 바와 같이 상기 특허문헌 7 내지 10은 공통적으로 플라즈마에 노출되는 공정부품 표면에 기공과 균열이 존재하는 용사 코팅막(층)(특허문헌 1)에서 기공과 균열을 감소시키는 에어로졸 증착층(특허문헌 2, 3)을 형성하여 국부적으로 시작되는 플라즈마 식각을 감소시키고자 하는 기술이다.

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명은 세라믹 기재 표면에 제1 코팅층, 상기 제1 코팅층 위에 제2 코팅층이 형성되어 플라즈마 식각을 현저히 감소시키는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물을 제공함에 그 목적이 있다.

[19]

기술적 해결방법

[20]

위 과제 해결을 위해 본 발명은 표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재; 상기 기재 표면에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 균열없이 형성된 세라믹 코팅막으로서, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 매우며 코팅되되, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 코팅된 내플라즈마성 세라믹 막으로서, 별도의 연삭 과정 없이 표면조도(Ra) 0.2 μ m 이하로 형성되어, 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재된 제2코팅층; 을 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물을 제공한다.

[21]

반도체 공정부품을 상기 기재로 적용할 수 있다.

[22]

상기 제1 코팅층은 Al_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 중 어느 하나 이상으로, 코팅층에 균열이 없도록 하고, 기공 1 vol% 이하, 두께 20 μ m 이하로 형성시킬 수 있다.

[23]

상기 제2 코팅층은 이트륨(Y)을 포함하는 세라믹 막 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막으로 형성시킬 수 있다. 구체적으로 상기 제2 코팅층은 Y_2O_3 , YF_3 , YOF, YAG, YAP, YAM 중 어느 하나 이상으로 형성시키거나, Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 중 어느 하나 이상으로 형성시킬 수 있으며, 기공이 없도록 하고, 두께 20 μ m 이하로 형성시킬 수 있다. 상기 제2 코팅층은 표면 경도(Vickers hardness, Hv)는 Hv 500 내지 Hv 1,500로 형성시킬 수 있다.

[24]

[25]

본 발명은 (a) 표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 세라믹 파우더를 분사하여, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 매우며 코팅되되, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층을 형성시키는 단계; 및 (b) 상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition) 및 ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재되며, 이트륨(Y) 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막으로 이루어고, 표면조도(Ra) 0.2 μ m 이하인 제2 코팅층을 형성시키는 단계; 를 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 제조방법을 함께 제공한다.

[26]

상기 (a)단계 이전에는 상기 기재 표면을 연삭하는 (a-0)단계를 더 포함시킬 수 있으며, 상기 (a-0)단계에서는 상기 기재 표면을 표면조도(Ra) 0.2 μ m 이하가

되도록 연삭할 수 있다.

- [27] 상기 (a)단계와 (b)단계 사이에는 상기 제1 코팅층 표면을 연삭하는 (a-1)단계를 더 포함시킬 수 있으며, 상기 (a-1)단계에서는 제1 코팅층 표면을 표면조도(Ra) 0.2 μm 이하가 되도록 연삭할 수 있다.
- [28] 상기 (a-1)단계 후에는 상기 제1 코팅층의 두께를 증가시키는 (a-2)단계 및 증가된 두께의 제1 코팅층 표면을 연삭하는 (a-3)단계를 더 포함시킬 수 있다. 상기 (a-2)단계 역시 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 제1 코팅층의 두께를 증가시킬 수 있다. 상기 (a-3)단계에서는 증가된 두께의 제1 코팅층 표면을 표면조도(Ra) 0.2 μm 이하가 되도록 연삭할 수 있다.
- [29] 상기 (b)단계 후에는 2층 코팅막 구조물을 열처리하는 (c)단계를 더 포함시킬 수 있다.

[30]

발명의 효과

- [31] 본 발명에 따라 세라믹 또는 금속 기재 표면에 내플라즈마 2층 코팅막 구조물을 형성함으로써 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.
- [32] 1. 수 마이크로미터(μm) 내지 수십 마이크로미터 크기의 핏(pit)이 존재하는 기재 표면에 제1 코팅층을 형성하고, 세라믹 코팅에 의해 상대적으로 기재 표면의 핏 보다 작은 미세 핏(플라즈마에 의한 식각이 집중될 수 있는 기점)이 존재하는 제1 코팅층 위에 내플라즈마성 세라믹 막으로 형성되고, 플라즈마 식각이 집중될 수 있는 핏이 없거나 현저히 감소한 제2 코팅층을 형성시킴으로써 기재의 내플라즈마성을 확보한다.
- [33] 2. 내플라즈마 2층 코팅막 구조물이 형성된 반도체 공정부품은 플라즈마가 적용되는 공정에서 파티클(particle) 부착이 감소된다.
- [34] 3. 전술한 플라즈마 식각 및 파티클 감소를 통하여 반도체 제조, 처리 공정이 연속적,안정적으로 진행되어 생산수율이 향상된다.
- [35] 4. 반도체 등의 제조, 처리공정 후 제품 불량률이 감소된다.
- [36] 5. 세라믹 또는 금속 기재의 교체에 따른 외부세정 주기가 연장된다.
- [37]

도면의 간단한 설명

- [38] [도 1]은 본 발명에 따른 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 단면 모식도이다.
- [39] [도 2]는 기재 표면에 존재하는 핏(pit)을 따라 형성되는 종래 PVD 또는 CVD 또는 ALD 방법에 의해 형성된 단일층의 코팅막 단면 모식도이다.
- [40] [도 3]은 기재 표면에 종래 용사(thermal spray) 코팅층 및 에어로졸 증착(aerosol deposition) 방법에 의해 형성된 에어로졸 증착층의 코팅막 단면 모식도이다.
- [41] [도 4]는 본 발명에 따른 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 상세 단면 모식도이다.
- [42] [도 5]는 본 발명에 따른 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법의 공정

순서도이다.

[43]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[44] 표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재;

[45] 상기 기재 표면에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 균열없이 형성된 세라믹 코팅막으로서, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 메우며 코팅되되, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층; 및

[46] 상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 코팅된 내플라즈마성 세라믹 막으로서, 별도의 연삭 과정 없이 표면조도(Ra) 0.2 μ m 이하로 형성되어, 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재된 제 2코팅층; 을 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.

[47]

발명의 실시를 위한 형태

[48] 본 발명의 기술개념은 전술한 특허문헌 1 내지 10과 비교하여 명확히 대비할 수 있다.

[49] 전술한 특허문헌 1은 용사 방법으로서, 이 기술에 의해 형성된 코팅층에는 균열과 기공이 포함되어 있어 상기 균열과 기공을 통한 플라즈마 식각이 현저하다.

[50] 전술한 특허문헌 2 내지 4는 용사 이외의 파우더 분사 코팅에 의한 단일층으로 내플라즈마성을 구현하려고 한 것이다. 이 기술 군(群)에 의하면 코팅층에 기공과 균열이 거의 발생되지 않도록 하는 효과가 구현되나, 코팅 과정에서 파우더 입자간 결합에 따라 표면에 미세 핏이 형성된다. 상기 미세 핏은 플라즈마 식각이 집중되는 취약점이 되어 그 지점을 기점으로 핏의 폭과 깊이가 증가하여 기재에도 영향을 미치게 된다.

[51] 전술한 특허문헌 5, 6은 파우더 분사 코팅방법이 아닌 다른 방법으로 단일 코팅층을 형성시켜 내플라즈마성을 구현하기 위한 기술이다. 이 기술 군(群)에 의하면 치밀한 코팅이 이루어지나 코팅층 두께가 얇게 박막으로 형성되므로, 코팅층이 기재 표면의 핏(pit)을 메우기 보다는 핏 형상을 따라 형성되고, 이러한 코팅층의 형태적 특성이 플라즈마에 대한 취약점이 된다.

[52] 전술한 특허문헌 7 내지 10은 파우더 분사 코팅에 의한 2중층(용사 코팅층+에어로졸 코팅층)으로 내플라즈마성을 구현하려고 한 것이다. 2층 코팅층이 되는 에어로졸 코팅층 표면에는 전술한 특허문헌 2 내지 4에 대하여 설명한 미세 핏 발생 문제가 상존하고, 1층 코팅층이 되는 용사 코팅층에는 균열과 기공이 필연적으로 수반되므로 2층 코팅층 표면에 형성된 미세 핏을

기점으로 플라즈마 식각이 확산되는 것을 1층 코팅층이 충분히 방어하지 못하게 된다.

[53] 이와 대조적으로 본 발명의 내플라즈마 2층 코팅막 구조물은 제1 코팅층이 용사(thermal spray)를 제외한 파우더 분사 코팅에 의해 형성되고, 제2 코팅층은 제1 코팅층보다 상대적으로 더 치밀하게(예를 들면 원자단위 적층) 코팅층이 형성되는 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 등의 방법으로 형성된 것이다.

[54] 본 발명은 기재 표면에 상대적으로 큰 수 마이크로미터(μm) 내지 수십 마이크로미터 크기의 핏(pit)이 있더라도, 제1 코팅층이 상기 기재 표면의 핏을 매우도록 하고, 상기 제1 코팅층 표면에 형성된 미세 핏은 치밀하게 코팅되는 제2 코팅층으로 덮여 제2 코팅층 표면에 플라즈마 식각이 집중되는 지점이 최소화됨에 따라 종래 기술(특허문헌 1 내지 10)에 비해 현저하게 우수한 플라즈마 내식각성이 발현된다.

[55] 이하에서는 첨부된 도면과 함께 본 발명을 함께 설명하기로 한다.

[56]

[57] I. 내플라즈마 2층 코팅막 구조물

[58] 본 발명은 「표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재; 상기 기재 표면에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 균열없이 형성된 세라믹 코팅막으로서, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 매우며 코팅되며, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 코팅된 내플라즈마성 세라믹 막으로서, 별도의 연삭 과정 없이 표면조도(Ra) 0.2 μm 이하로 형성되어, 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재된 제 2코팅층; 을 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물」을 제공한다.

[59] 본 발명의 내플라즈마 2층 코팅막 구조물은 후술할 'II. 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법'에 기재된 바에 따라 제조할 수 있다.

[60] 본 발명의 구조물은 [도 1]에 도시된 바와 같이 세라믹 또는 금속 기재 위에 순차 적층되는 제1 코팅층 및 제2 코팅층으로 이루어져 있다.

[61] [도 1]에 보이는 바와 같이 본 발명이 제공하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물은 세라믹 또는 금속 기재 표면에 형성된 제1 코팅층과 상기 제1 코팅층 위에 형성된 제2 코팅층으로 구성된 코팅막 구조물이다.

[62]

[63] 1. 제1 코팅층

[64] 상기 제1 코팅층은 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 세라믹 막이다.

- [65] 상기 제1 코팅층이 세라믹 다결정체를 포함한다는 의미는 상기 제1 코팅층이 전체적으로 다결정체로 형성되어 있거나 비정질이 일부분 존재할 수 있다는 의미이다.
- [66] 즉 상기 제1 코팅층의 형성 방법인 파우더(powder) 분사 코팅방식에 의해 파우더 입자가 고속(또는 초속)으로 기체에 충돌하거나 파우더 입자간 충돌에 의해 입자가 파쇄되어 상기 입자가 결정성을 잃어 비정질상(amorphous phase)으로 변화됨으로써 결정과 결정 사이에 비정질이 일부분 존재할 수 있다는 것이다.
- [67] 또한, 용사(thermal spray) 코팅방법에 의해 세라믹 파우더 입자가 녹아 형성되는 코팅막과 달리 상기 제1 코팅층의 다결정체는 세라믹 파우더 입자가 기체 및 입자간 충돌에 의해 세라믹 파우더 입자가 파쇄되어 300nm 미만 크기의 결정자로 형성되는 특징이 있다.
- [68] 상기 다결정체 결정자 크기(size)는 투과전자현미경(TEM; transmission electron microscopy) 사진으로 확인할 수 있고, 상기 세라믹 막의 성분 분석은 EDX(Energy Dispersive X-Ray) 분석을 통하여 확인할 수 있다.
- [69] 상기 제1 코팅층은 Al_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 중 어느 하나 이상으로 형성시킬 수 있다.
- [70] 한편, 파우더를 분사(spray) 코팅하는 방법과 다르게 물리적 기상증착(PVD; physical vapor deposition) 또는 화학적 기상증착(CVD; chemical vapor deposition) 또는 원자층 증착(ALD, atomic layer deposition) 방법에 의해 형성된 세라믹 막은 일반적으로 [도 2]에 보이는 바와 같이 기체 표면의 핏(pit)을 따라 형성된다.
- [71] 그러나 상기 제1 코팅층은 [도 4]에 보이는 바와 같이 기체 표면의 핏(pit)을 메우며 형성된다. 다만, 제1 코팅층 표면에는 코팅층 형성을 위한 세라믹 파우더 입자 결합 과정에서 미세 핏이 형성될 수 있다.
- [72] 또한 본 발명에 따른 제1 코팅층은 $20\mu\text{m}$ 이하 두께를 가지는 것을 특징으로 한다. 상기 제1 코팅층의 두께는 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope) 사진을 통하여 확인할 수 있다.
- [73] 한편, [도 3]에 보이는 바와 같이 기체 표면의 용사(thermal spray) 코팅층은 파우더를 녹여 분사 코팅하는 방법에 의해 필연적으로 균열이 수반되는데 본 발명에 따른 상기 기체 표면의 제1 코팅층은 용사 코팅층과 달리 균열(crack)이 없는 것을 특징으로 한다. 상기 코팅층의 균열 존재 여부는 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope) 사진을 통하여 확인할 수 있다.
- [74] 또한 상기 제1 코팅층은 기공이 1 vol% 이하인 것을 특징으로 한다. 기공이 없거나, 기공이 있더라도 1 vol% 이하인 것이다. 상기 제1 코팅층의 기공 존재 여부는 SEM 또는 TEM 사진으로 확인할 수 있다.
- [75]
- [76] **2. 제2 코팅층**

- [77] 상기 제2 코팅층은 제1 코팅층 위에 형성된 내플라즈마성 세라믹 막이다. 내플라즈마성 확보를 위해 이트륨(Y)을 포함하는 세라믹 막 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막으로 구성할 수 있다.
- [78] 이트륨(Y)을 포함하는 세라믹 막은 Y_2O_3 , YF_3 , YOF(yttrium oxyfluoride), YAG(yttrium aluminium, $Y_3Al_5O_{12}$), YAP(yttrium aluminium perovskite, $YAlO_3$), YAM(yttrium aluminium monoclinic, $Y_4Al_2O_9$) 중 어느 하나 이상으로 형성시킬 수 있다.
- [79] 상기 금속산화물을 포함하는 세라믹 막은 Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 중 어느 하나 이상으로 형성시킬 수 있다.
- [80] 상기 제2 코팅층은 전체적으로 결정질(crystalline)로 이루어지거나, 결정질과 비정질(amorphous)이 혼재된 상태로 이루어질 수 있다. CVD, PVD, ALD 등의 방법으로 상기 세라믹 막을 형성시킨 경우 결정질과 비정질이 혼재된 상태를 관찰할 수 있는데, 그러한 상태의 막을 열처리함에 따라 전체적으로 결정질 막이 된다. 상기 제2 코팅층의 세라믹 막에서 결정질 또는 결정질과 비정질의 혼재 여부는 TEM 사진 또는 전자회절(SAD, SAED; selected area (electron) diffraction) 패턴으로 확인할 수 있다.
- [81] 전술한 바와 같이, 상기 제1 코팅층이 기재 표면의 핏을 메우며 코팅되지만 표면에 미세 핏이 형성되는데, 상기 제1 코팅층의 미세 핏은 상기 제2 코팅층이 덮어 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화되므로 내플라즈마성이 향상된다.
- [82] 상기 제2 코팅층은 두께 $15\mu m$ 이하로 형성되나 표면 경도(Vickers hardness, Hv)는 Hv 500 내지 Hv 1,500이며, 표면 경도가 클수록 내플라즈마성(플라즈마 내식각성)이 향상되는 경향이 있다. 상기 제2 코팅층의 표면조도(Ra)는 $0.2\mu m$ 이하로 형성된 것을 특징으로 한다.

[83]

[84] **II. 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법**

[85]

- [86] 본 발명은 「(a) 표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 세라믹 파우더를 분사하여, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 메우며 코팅되되, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층을 형성시키는 단계; 및 (b) 상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition) 및 ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재되며, 이트륨(Y) 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막으로 이루어고, 표면조도(Ra) $0.2\mu m$ 이하인 제2 코팅층을 형성시키는 단계; 를 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 제조방법」을

함께 제공한다.

- [87] 전술한 'I. 내플라즈마 2층 코팅막 구조물' 항목에서 본 발명이 제공하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 특징 및 그 특징에 의해 발현되는 현상과 효과를 서술하였다. 이하에서는 상기 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.
- [88] 본 발명에 따른 상기 내플라즈마 2층 코팅막 구조물은 [도 5]에 보이는 바와 같은 공정 순서로 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 형성시킴으로써 제조된다.
- [89] 상기 (a)단계는 세라믹 또는 금속 기재에 세라믹 파우더를 분사 코팅하여 제1 코팅층을 형성시키는 단계이다. 전술한 바와 같이 상기 기재는 반도체 공정부품이 적용될 수 있다.
- [90] 상기 (a)단계에서는 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법(AD 방법 등)을 적용하여 제1 코팅층을 형성시킬 수 있다.
- [91] 상기 (a)단계 이전에는 상기 기재 표면을 연삭하는 (a-0)단계를 더 포함시켜 기재 표면의 핏 깊이를 알게할 수 있으며, 상기 (a-0)단계에서는 상기 기재 표면을 표면조도(Ra) 0.2 μm 이하로 연삭할 수 있다.
- [92] 상기 (a)단계와 (b)단계 사이에는 상기 제1 코팅층 표면을 연삭하는 (a-1)단계를 더 포함시켜 상기 제1 코팅층 표면 미세 핏의 깊이를 더욱 알게 하고, 폭을 더욱 좁게할 수 있다. 상기 (a-1)단계에서도 제1 코팅층 표면을 표면조도(Ra)는 0.2 μm 이하가 되도록 연삭할 수 있다.
- [93] 상기 (a-1)단계 후에는 상기 제1 코팅층의 두께를 증가시키는 (a-2)단계 및 증가된 두께의 제1 코팅층 표면을 연삭하는 (a-3)단계를 더 포함시킬 수 있다. 상기 (a-2)단계 역시 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 제1 코팅층의 두께를 증가시킬 수 있으며, 상기 (a-3)단계에서는 증가된 두께의 제1 코팅층 표면을 표면조도(Ra)가 0.2 μm 이하가 되도록 연삭하여 증가된 두께의 제1 코팅층 표면의 미세 핏 깊이를 최소화시킬 수 있다.
- [94] 상기 (b)단계는 상기 제1 코팅층 위에 분사 코팅 이외의 방법으로 이트륨(Y)을 포함하는 세라믹 막 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막으로 이루어진 제2 코팅층을 형성시키는 단계이다.
- [95] 상기 (b)단계는 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 제2 코팅층을 형성시킬 수 있으며, 이러한 제2 코팅층은 별도의 연삭 과정 없이 표면조도(Ra)가 0.2 μm 이하로 형성될 수 있다.
- [96] 상기 (b)단계에 의해 상기 제2 코팅층은 두께 15 μm 이하, 표면 경도(Vickers hardness, Hv)는 Hv 500 내지 Hv 1,500으로 형성될 수 있으며, 표면 경도가 클수록 내플라즈마성(플라즈마 내식각성)이 향상되는 경향이 있다.
- [97]
- [98] 본 발명은 본 발명의 요지를 벗어남이 없는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하며, 다양한 분야에서 사용 가능하다. 따라서 본 발명의 청구범위는 이전

발명의 진정한 범위 내에 속하는 수정 및 변형을 포함한다.

[99]

산업상 이용가능성

[100]

본 발명이 제공하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조 및 이의 제조방법은 반도체 산업에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재;
상기 기재 표면에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 균열없이 형성된 세라믹 코팅막으로서, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 메우며 코팅되되, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층; 및
상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 코팅된 내플라즈마성 세라믹 막으로서, 별도의 연삭 과정 없이 표면조도(Ra) 0.2 μ m 이하로 형성되어, 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재된 제2코팅층; 을 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 기재는 반도체 공정부품인 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 3] 제1항에서,
상기 제1 코팅층은 Al_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 중 어느 하나 이상으로 형성된 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 4] 제1항에서,
상기 제1 코팅층은 균열이 없는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 5] 제1항에서,
상기 제1 코팅층은 기공이 1 vol% 이하로 포함된 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 6] 제1항에서,
상기 제1 코팅층은 두께가 20 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 7] 제1항에서,
상기 제2 코팅층은 이트륨(Y)을 포함하는 세라믹 막 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막인 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 8] 제1항에서,
상기 제2 코팅층은 Y_2O_3 , YF_3 , YOF, YAG, YAP, YAM 중 어느 하나 이상으로 형성된 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.

- [청구항 9] 제1항에서,
상기 제2 코팅층은 Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 중 어느 하나 이상으로 형성된 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에서,
상기 제2 코팅층은 기공이 없는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 11] 제10항에서,
상기 제2 코팅층은 두께가 $15\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 12] 제10항에서,
상기 제2 코팅층의 표면 경도(Vickers hardness, Hv)는 Hv 500 내지 Hv 1,500인 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물.
- [청구항 13] (a) 표면에 핏(pit)이 존재하는 세라믹 또는 금속 기재에 용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 세라믹 파우더를 분사하여, 상기 기재 표면의 핏(pit)을 메우며 코팅되되, 표면에 세라믹 입자 결합에 수반되는 미세 핏이 형성되고, 결정자 크기가 300nm 미만인 세라믹 다결정체를 포함하는 제1 코팅층을 형성시키는 단계; 및
(b) 상기 제1 코팅층 위에 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition) 및 ALD(atomic layer deposition) 중 하나의 방법으로 상기 미세 핏을 덮으며 코팅됨에 따라 플라즈마 식각의 기점이 될 수 있는 지점이 최소화된 표면이 형성되고, 결정질로 이루어지거나 결정질과 비정질이 혼재되며, 이트륨(Y) 또는 금속산화물을 포함하는 세라믹 막으로 이루어고, 표면조도(Ra) $0.2\mu\text{m}$ 이하인 제2 코팅층을 형성시키는 단계; 를 포함하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에서,
상기 (a)단계 이전에 상기 기재 표면을 연삭하는 (a-0)단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에서,
상기 (a-0)단계는 상기 기재 표면을 표면조도(Ra) $0.2\mu\text{m}$ 이하가 되도록 연삭하는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법.
- [청구항 16] 제13항에서,
상기 (a)단계와 (b)단계 사이에 상기 제1 코팅층 표면을 연삭하는 (a-1)단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에서,
상기 (a-1)단계는 제1 코팅층 표면을 표면조도(Ra) $0.2\mu\text{m}$ 이하가 되도록 연삭하는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에서,

상기 (a-1)단계 후,
용사(thermal spray)를 제외한 분사 코팅 방법으로 세라믹 파우더를
분사하여 상기 제1 코팅층의 두께를 증가시키는 (a-2)단계; 및
증가된 두께의 제1 코팅층 표면을 연삭하는 (a-3)단계; 를 더 포함하는
것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법.

[청구항 19] 제18항에서,
상기 (a-3)단계는 증가된 두께의 제1 코팅층 표면을 표면조도(Ra) $0.2\mu\text{m}$
이하가 되도록 연삭하는 것을 특징으로 하는 내플라즈마 2층 코팅막
구조물 제조방법.

[청구항 20] 제13항에서,
상기 (b)단계 후에 2층 코팅막 구조물을 열처리하는 (c)단계; 를 더
포함하는 것을 특징으로 내플라즈마 2층 코팅막 구조물 제조방법.