

발명의 설명

발명의 명칭: Y₂O₃계 복합체 용사 피막 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 Y₂O₃ 플라즈마 용사 피막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Y₂O₃계 복합체를 함유하는 플라즈마 용사 피막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 반도체 공정의 고집적화 및 선폭 초미세화 기술은 고밀도 플 라즈마, 고칭 정도, 과도한 전기적 충격등의 초극한 환경 하에서의 플라즈마 식각 공정을 요구하고 있다. 특히 화학적 반응성이 강한 F, Cl 또는 Br 등의 할로젠 원 소를 포함하는 반응가스를 이용하는 플라즈마 식각공정은 웨이퍼 표면의 다양한 증착재료를 식각시킴과 동시에 챔버 내부의 금속 또는 세라믹 부품들과의 화학적 및 물리적 반응을 통하여 부품 표면의 손상과 함께 비휘발성 오염입자의 발생을 초래한다.
- [3] 따라서 최근에는 금속 또는 세라믹 부품의 표면에 우수한 내플라즈마 저항성을 나타내는 세라믹 소재의 코팅에 대한 관심이 크게 증가하고 있으며, 대표적으로 산화이트륨(Y₂O₃) 코팅이 널리 적용되고 있다.
- [4] 산화이트륨(Y₂O₃)은 높은 용융점(2,450°C), 화학적 안정성 및 2,300°C까지의 결정학적 안정성을 나타내며, 특히 Y₂O₃는 F 라디칼에 대한 우수한 화학적 안정성, 이트륨의 높은 원자질량에 따른 높은 이온 충돌 저항성 및 반응생성물인 YF₃의 우수한 기계적 특성 등에 의해 우수한 내플라즈마 저항성을 나타낸다.
- [5] 그러나, 상기 Y₂O₃ 코팅층의 상부면에서 에칭 공정 프로세스 초기에 SF₆, CF₄, CHF₃, HF 등의 플라즈마 가스와 반응 시 챔버 내 불소계 가스농도의 변화 가 발생하여 에칭 공정의 Seasoning Time이 증가하고, Y₂O₃의 표면과 상기 플라즈마 가스가 반응하여 플루오르를 포함한 오염입자가 형성되고, 이 Y₂O₃가 열사이클을 받는 경우 오염입자와 Y₂O₃ 사이의 열팽창 계수 차이로 인하여 응력이 발생하며 오염 입자가 탈락되는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 내식성이 뛰어난 YF₃가 도입되었지만, 상기 YF₃는 대기 플라즈마 용사(Atmospheric Plasma Spraying, APS) 과정 중 초고온 플라즈마에 용융되며 불화물이 일부가 산화되어 부분적으로 불화물과 산화물이 혼합된 코팅층이 형성되는 문제점을 갖고 있으며, 또한, Y₂O₃ 용사 코팅층과 비교하였을 때 코팅층내 균열과 에칭 챔버내에서 파티클의 발생이 많은 문제를 유발할 수 있다. 이러한 Y₂O₃ 및 YF₃의 문제들을 해결하기 위하여, Y₂O₃ 및 YF₃의 중간성질을 갖는 Y-O-F 코팅층이 도입된 바 있다.
- [6] 한편, 내플라즈마 부재의 내플라즈마 특성은 결정 입자의 크기에 의존하는데, 결정립 사이즈가 클 경우, 플라즈마 에칭 후 거칠기 변화가 커져서 내플라즈마 특성은 낮아진다. 또한, 결정립 사이즈가 클 경우, 플라즈마 에칭에 의해서 발생되는 파티클의 크기가 커지게 되며, 이는 유체 흐름에 의해 챔버 밖으로 빠져나

가지 못하여 웨이퍼에 흡착되어 소자가 작동하지 못하게 되고 수율을 낮추는 문제점이 발생한다. 따라서, 입자 크기가 작은 Y_2O_3 계 화합물 용사 코팅에 대한 요구가 있다.

- [7] 다른 한편으로, 플라즈마 용사 피막의 경도는 반도체 공정의 수율에 영향을 미친다. 피막의 경도가 낮을 경우 플라즈마의 충돌이나 고온에 의해 파티클을 발생하게 된다. 따라서, 고경도의 Y_2O_3 계 화합물 용사 코팅에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

기술적 과제

- [8] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 낮은 평균 입도를 갖는 Y_2O_3 계 복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 높은 경도를 갖는 Y_2O_3 계 복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 전술한 플라즈마 용사 피막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 마그네슘 화합물 및 이트륨 화합물의 복합체를 포함하고, 상기 복합체는 단사정(monoclinic) 이트륨 산화물을 포함하는 플라즈마 용사 피막을 제공한다.
- [12] 본 발명에서 상기 단사정 이트륨 산화물은 결정질 이트륨 산화물의 주상인 것이 바람직하다.
- [13] 본 발명에서 상기 이트륨 화합물은 입방정 이트륨 산화물을 더 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명에서 상기 복합체는 EBSD 입자 크기가 250 nm 이하인 결정립을 포함할 수 있다. 또한, 상기 복합체는 EBSD 입자 크기가 100 nm 이하인 결정립을 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명에서 상기 복합체 중 마그네슘 화합물에 대한 이트리아 화합물의 중량비는 1:9~9:1인 것이 바람직하다.
- [16] 본 발명에서 상기 복합체는 EBSD 입자 크기 분포에서 최대 빈도 피크가 200 nm 이하에서 출현할 수 있다.
- [17] 본 발명에서 상기 복합체는 EBSD 입자 크기 분포에서 최대 빈도 피크가 100 nm 이하에서 출현할 수 있다.
- [18] 본 발명에서 상기 복합체는 Al_2O_3 를 더 포함할 수 있다.
- [19] 또한, 상기 이트륨 화합물은 YF_3 또는 Y-O-F를 포함할 수 있다.
- [20] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, (a) 플라즈마 스트림(plasma stream) 내에 이트륨 및 마그네슘 소스를 포함하는 원료 분말을 투입하여 최소한 일부를 용융하는 단계; 및 (b) 상기 이트륨 및 마그네슘 소스를 포함하는 대기 플라즈마 스트림에 모재를 노출하여 마그네슘 화합물 및 이트륨 화합물의

복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 형성하는 단계를 포함하는 플라즈마 용사 피막 제조 방법을 제공한다.

- [21] 본 발명의 상기 (a) 단계에서, 이트륨 및 마그네슘 소스는 이트륨 산화물 및 마그네슘 산화물의 혼합물일 수 있다.
- [22] 또한, 상기 마그네슘 및 이트륨 소스에서 상기 마그네슘 및 이트륨을 MgO 및 Y_2O_3 로 환산한 중량비가 1:9~9:1인 것이 바람직하다.
- [23] 또한, 본 발명에서 상기 이트륨 및 마그네슘 소스는 입방정 이트리아를 포함할 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명에서 상기 복합체는 단사정(monoclinic) 이트륨 산화물을 포함할 수 있다.
- [25] 또한, 본 발명에서 상기 단사정 이트륨 산화물은 결정질 이트륨 산화물의 주상인 것이 바람직하다.
- [26] 본 발명에서 상기 이트륨 화합물은 입방정 이트륨 산화물을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따르면, 낮은 평균 입도를 갖는 Y_2O_3 계 복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 제공할 수 있게 된다. 또한, 본 발명은 높은 경도를 갖는 Y_2O_3 계 복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 제공할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 용사 장치를 모식적으로 도시한 도면이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 용사 피막 시편의 X선 회절 분석 결과 그래프를 도시하였다.
- [30] 도 3의 (a) 및 (b)는 입방정 Y_2O_3 및 단사정 Y_2O_3 에 대한 JCPDS의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.
- [31] 도 4의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시편에 대한 EBSD 맵을 도시한 사진으로, (a)는 결정구조를 나타낸 사진이고, (b)는 결정 방위를 나타낸 사진이다.
- [32] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시편에 대한 EBSD 맵을 도시한 사진으로, 도 5는 결정구조를 나타낸 사진이고, 도 6은 결정 방위를 나타낸 사진이다.
- [33] 도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시편에 대한 EBSD 전산 해석으로부터 계산된 결정 입도 분포를 도시한 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 다른 식으로 정의되지 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.

- [35] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [36] 본 발명에서 이트륨 화합물은 Y_2O_3 계 복합체를 포함한다. 본 발명에서 Y_2O_3 계 복합체란 이트륨 산화물인 Y_2O_3 이외에 다른 조성물을 더 포함하는 조성물을 의미한다. 후술하는 Y_2O_3 -MgO는 Y_2O_3 계 복합체의 일종이며, 상기 복합체는 2종 이상의 추가적 조성물을 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 복합체를 구성하는 상의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 복합체를 구성하는 각 화합물은 별도의 상으로 분리되어 존재할 수도 있고, 고용체(Solid solution)를 이룰 수도 있다.
- [37] 본 발명에서 상기 Y_2O_3 -MgO 복합체에서 Y_2O_3 : MgO의 중량비는 9:1~1:9, 8:2~2:8, 7:3~3:7 또는 6:4~4:6일 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 Y_2O_3 -MgO 복합체 전체 중량을 기준으로 MgO 함량은 30 중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [38] 또한, 본 발명의 명세서에서 이트륨 화합물은 Y_2O_3 이외에도 YF_3 또는 Y-O-F (Yttrium Oxyfluoride)를 포함할 수 있다. 본 발명의 명세서에서 Y-O-F 화합물은 화학원소 $Y_xO_yF_z$ 의 화학식으로 표현되는 Y, O 및 F의 3원계 화합물을 의미하나, 반드시 이에 한정되지는 않고 그 결정 구조를 유지한 채 고용 가능한 미량의 추가 원소를 포함할 수도 있다. 본 발명에서 Y-O-F 화합물은 예시적으로 YO₂F, Y₂O₃F₃, Y₆O₃F₈, Y₅O₄F₇, 및 Y₄O₃F₆로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명에서 이트륨 화합물은 둘 이상의 양이온을 포함하여 구성될 수 있다. 예컨대, 이트륨 화합물은 Al, Zr, Y, Sm, Dy, Er 및 Hf로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소를 포함할 수 있다.
- [39]
- [40] 따라서, 본 발명에서 이트륨 화합물은 $Y_4Al_2O_9$, $Y_3Al_5O_{12}$ $YAlO_3$ 와 같은 이트륨 알루미늄네이트, 이트리아 안정화 지르코니아를 포함할 수 있다. 한편, 본 발명에서 마그네슘 화합물이라는 용어도 마찬가지로 해석된다. 예컨대, 마그네슘 화합물은 MgO 외에도 Mg-O-F, MgF₂와 같은 불화물을 포함할 수 있다. 또한, 마그네슘 화합물은 MgAl₂O₄와 같은 3원계 화합물 또는 그 이상의 양이온들 및 음이온들을 갖는 다원계 화합물을 포함할 수 있다.
- [41]
- [42] 이하에서는 마그네슘 화합물 및 이트륨 화합물의 복합체를 함유하는 플라즈마 용사 피막의 제조 방법을 설명한다.
- [43] 본 발명에서 용사 피막은 바람직하게는 플라즈마 용사(Plasma Spraying)에 의해 구현될 수 있다. 이하, 본 발명의 용사 피막 형성 방법으로 대기압 플라즈마 용사를 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 예컨대 감압 플라즈마 용사(Low-Pressure Plasma Sparying) 또는 현탁액 플라즈마 용사(Suspension Plasma Spraying)와 같은 다른 용사법이 사용될 수도 있다.

- [44] 대기 플라즈마 용사(Atmospheric Plasma Spray, APS)는 분말 혹은 선형 재료를 고온 열원으로부터 용융액적으로 변화시켜 고속으로 모재에 충돌시켜 급냉 응고하여 적층 피막을 형성하는 용사(Thermal Spray) 기술이다. 보다 구체적으로, APS는 대기 중에서 Ar, He, N₂ 등의 가스를 아크로 플라즈마화 하고, 이것을 노즐로부터 배출시켜 초고온, 고속의 플라즈마 제트를 열원으로 하는 피막형성 기술로서, 용사 재료가 고속으로 피처리물인 모재에 충돌하고 이로 인해 고밀착강도, 고밀도의 피막 제조가 가능한 장점을 갖는다.
- [45] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 용사 장치를 모식적으로 도시한 도면이다.
- [46] 도 1을 참조하면, 플라즈마 용사 장치(100)는 플라즈마 토치(torch, 110) 또는 플라즈마 건 및 원료 분말 인젝터(120)를 포함하고 있다. 또한, 상기 장치는 피막 형성을 위한 모재(12)를 배치하기 위한 스테이지(140)를 구비할 수 있다.
- [47] 본 발명에서 상기 모재(12)는 임의의 재질일 수 있다. 예컨대, 알루미늄, Al₂O₃, 쿼츠, 스테인레스 스틸, AlN, Y₂O₃ 등의 재질이 사용될 수 있다.
- [48] 본 발명에서 상기 모재(12)는 예시적으로, 플라즈마 식각과 같은 반도체 공정용 부품들 예시적으로, 노즐, 인젝터, 포커스 링, 에지 링, 커버 링, 정전척, 히터, 라이너 등에 사용되는 모재일 수 있다.
- [49] 본 발명에서 상기 플라즈마 토치와 상기 모재 사이의 이격 거리를 적절히 설정될 수 있다. 본 발명에서 이격거리는 플라즈마 토치의 노즐(112)로부터 모재(12) 표면까지의 거리를 의미하는 것으로서, 용융된 분말 액적을 손실 없이 제공하여 수율을 향상시킬 수 있도록 130 내지 180 mm 범위로 유지하는 것이 바람직하다.
- [50] 플라즈마 토치(110)는 대량의 가스를 흘리면서 음극과 양극사이에 아크 방전을 시켜 제트 상태로 플라즈마를 분사한다. 플라즈마 토치에서 분사된 플라즈마는 모재를 향하여 플라즈마 스트림(plasma stream)을 형성한다. 플라즈마 스트림 내에 원료 분말을 투입하면 원료 분말은 짧은 시간에 용융될 수 있다.
- [51] 본 발명에서 상기 분말 인젝터(120)는 용사 피막의 재료로서의 원료 분말을 공급한다. 본 발명은 인젝터의 원료 분말로 이트륨 및 마그네슘 소스를 포함한다. 본 발명에서 이트륨 및 마그네슘 소스로는 이트륨염 및 마그네슘 염이나 또는 이트륨 마그네슘 염이 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 이트륨 및 마그네슘 소스는 산화물 형태일 수 있으나, 이에 한정되지는 않으며, 용사 후 이트륨과 마그네슘의 화합물을 형성할 수 있는 적절한 소스가 사용될 수 있다. 또한, 상기 소스는 이트륨 산화물과 마그네슘 산화물로 구성되거나 또는 이트륨 마그네슘 산화물을 포함할 수도 있다.
- [52] 본 발명에서 상기 원료 분말은 과립 형태로 성형된 분말일 수 있다 상기 원료 분말은 예컨대, 이트륨 산화물 및 마그네슘 산화물 분말을 분무 건조(spray drying)한 성형체일 수 있다. 또한, 상기 원료 분말은 분무 건조된 성형체를 열처리하거나 플라즈마 처리하여 일부를 용융하여 제조된 것일 수 있다.
- [53]

- [54] 본 발명은 마그네슘 화합물 및 이트륨 화합물의 복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 제공한다. 본 발명에서 상기 피막의 복합체는 단사정(monoclinic) 이트륨 산화물을 포함할 수 있다.
- [55] 후술하는 바와 같이, 이트륨 산화물은 안정한 상태에서 입방정 결정 구조를 갖는 화합물이다. 본 발명의 복합체 피막은 단사정계의 이트륨 산화물을 포함하며, 바람직하게는 결정질 이트륨 산화물 중 단사정계 이트륨 산화물을 주상(main phase)으로 포함한다. 본 발명에서 '주상'이란 특정 화합물을 구성하는 상들 중 해당 상의 중량 분율이 50% 이상인 것을 말한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단사정계 이트륨 산화물은 결정질 이트륨 산화물의 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상 포함될 수 있다. 극단적으로는 상기 이트륨 산화물 중 단사정계 이외의 다른 결정 구조의 이트륨 산화물은 실질적으로 검출되지 않을 수 있다.
- [56] 또한, 본 발명의 복합체 피막은 서브 마이크론 또는 나노 사이즈의 결정입자를 포함하고 있다. 본 발명의 명세서에서 나노 사이즈란 100 nm 이하의 크기를 입경을 갖는 것을 말한다. 본 발명의 명세서에서 '입경'이란 해당 입자의 체적, 표면적 또는 단면적으로부터 환산된 입자 크기를 말하며, 예컨대 입자 체적이나 표면적과 동일한 체적 또는 표면적의 3차원 구, 또는 입자 단면적과 동일한 면적의 2차원 원으로 환산 하였을 때의 직경을 의미할 수 있다.
- [57] 또한, 본 발명에서 결정립의 입자 크기는 전자 후방산란 회절 분석(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)에 의해 얻어진 회절 패턴을 전산 해석하여 구해질 수 있다. 이하, 본 명세서에서 이에 의해 얻어진 결정립 입경을 EBSD 입자 크기라고 한다. EBSD란 전자를 시편에 쏘아 특정한 각도에서 반사된 전자(후방 산란 전자)를 측정하여 시편의 결정 구조 및 결정 방위를 분석하는 실험 기법을 말한다.
- [58] 본 발명의 Y_2O_3 계 복합체는 EBSD 입자 크기 분포에서 200 nm 이하, 더 바람직하게는 100 nm 이하에서 최대 빈도 피크를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [59] 이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 실 시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [60]
- [61] A. 용사용 원료 분말 제조예
- [62] 입도가 3~5 μm 인 입방정 Y_2O_3 분말과 입도가 0.1~1.0 μm 인 입방정 MgO 분말의 혼합비를 달리하여 각 과립 분말 시편을 제조하였다. 제조된 과립 분말 시편 내의 Y_2O_3 분말과 MgO 분말의 함량 및 과립의 입경을 표 1에 나타내었다.
- [63]
- [64] 제조된 원료 분말 내의 Y_2O_3 와 MgO의 조성비 및 과립 입경을 하기 표 1에 나타내었다.

[65] [표1]

구분	Y ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	과립 평균 입경 (μ m, D50)
제조예 1	100	-	35
제조예 2	10	90	35
제조예 3	70	30	35

[66] B. 플라즈마 용사 피막의 제조제조예 1 내지 3의 용사용 원료 분말을 이용하여 대기 플라즈마 용사(APS)에 의해 용사 피막을 제조하였다. 이 때, 모재 기판으로는 Al 6061(20mm*20mm*3mm(t))을 사용하였다.

[67] 용사 피막의 제조를 위한 플라즈마 용사 조건은 아래 표 2에 정리하여 나타내었다.

[68] [표2]

구분	전압 (V)	전류 (A)	전력 (kW)	파우더 이송량 (g/min)	모재 이격거리 (mm)
제조예 1	60~80	400~700	35	10	130 ~ 180
제조예 2				8.2	130 ~ 180
제조예 3				9.1	130 ~ 180

[69] 제조된 용사 피막의 EDS 성분 분석을 실시하였다. EDS 분석은 JEOL사의 JSM-IT700HR 모델을 사용하여 측정하였는데, 이 때 배율은 10,000배로 하였고, 전자 빔의 출력은 15 kV로 하였다. 용사 코팅 시편을 마운팅하고, 폴리싱 후 Au로 도금한 후 EDS 분석을 실시하였다. EDS 분석 결과를 표 3에 나타내었다.

[70] [표3]

구분	Y (at%)	Mg (at%)	O (at%)
#1 (제조예 1)	40	-	60
#2 (제조예 2)	23	34	43
#3 (제조예 3)	7	50	43

[71] 제조된 용사 피막을 XRD 분석하였다. 분석에는 Marvern Panalytical사의 XRD(모델명: Empyrean)로 사용하였다. X선원으로는 Cu K α 를 사용하였으며, 전압은 40 kV이고 전류는 30 mA로 하였다. 도 2의 (a) 내지 (c)에 #1 내지 #3 시편에 대한 X선 회절 분석 결과 그래프를 도시하였다. 참고로, 도 3의 (a) 및 (b)는 입방정 Y₂O₃ 및 단사정 Y₂O₃에 대한 JCPDS의 XRD 패턴을 도시한 도면이다. XRD 회절 분석 결과로부터 상(phase)의 분율을 정량화 하였다. 상 분율은 RIR (Reference Intensity Ratio)법으로 산출하였다. 표 4는 상분율 계산 결과를 나타

낸 표이다. 표 4에서 베이스는 측정 강도의 4차 다항식으로 나타낸 베이스 라인의 강도이며, 프로그래밍 언어 파이썬(Python)의 라이브러리인 파이베이스라인(pybaselines)을 사용하여 계산된 값이며, 절대 강도는 동일 각도에서 측정 강도를 베이스를 뺀 값이다.

[72]

[73] [표4]

구분	조성	결정 구조	피크 위치 (°)	측정 강도 (Count, $\times 10^3$)	베이스 (Count, $\times 10^3$)	절대 강도 (Count, $\times 10^3$)	분율 (wt%)
#1	Y ₂ O ₃	Cubic	29.27	6.38	0.01	6.37	100
#2	Y ₂ O ₃	Monoclinic	28.91	3.04	1.62	1.42	8
			30.72	3.51	1.58	1.93	
	MgO	Cubic	42.96	21.37	1.37	20.00	92
#3	Y ₂ O ₃	Cubic	29.23	8.38	3.65	4.73	9
		Monoclinic	28.86	8.06	3.67	4.39	27
			30.77	7.95	3.65	4.30	
	MgO	Cubic	42.89	13.71	3.35	10.36	64

[74] 표 3으로부터, #1 시편의 경우 Y₂O₃ 결정립은 20=29.3° 부근의 피크를 나타내는 입방정 결정 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나, #2 시편의 경우 Y₂O₃ 결정립은 20=28.9° 및 30.7° 부근의 피크를 가지는 단사정계 결정 구조를 가짐을 알 수 있다. #3 시편의 경우에도 유사한 위치에서 피크를 갖는 단사정계 Y₂O₃가 주상을 이루고 있음을 알 수 있다.

[75]

[76] 제조된 용사 피막의 EBSD에 의해 용사 피막의 결정 구조 및 결정 입자 크기를 분석하였다. EBSD는 브루커 옵틱(Bruker Optik GmbH)사의 e-Flash FS 모델을 사용하여 분석하였다. 이 때, 배율은 10,000배로 측정하였고, 측정 넓이는 20.76 x 15.52 μm^2 , 분해능은 500 x 375 pixel로 하였다.

[77] 도 4의 (a) 및 (b)는 #1 시편에 대한 EBSD 맵을 도시한 사진으로, (a)는 결정구조를 나타낸 사진이고, (b)는 결정 방위를 나타낸 사진이다. 각 사진에서 흑색 배경은 측정 불가 영역을 나타낸다.

[78] 도 4의 (a)을 참조하면, #1 시편은 입방정 이트리아로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한, 도 4의 (b)에는 도 4의 (a)의 영역 내의 결정들의 결정 방향을 음영으로 나타내고 있는데, 도 4의 (a)에서는 하나의 커다란 영역처럼 보이는 부분이 실제로는 (100), (111) 및 (001)과 같이 서로 결정 방위가 다른 미세한 결정 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

[79] 도 5 및 도 6은 각각 #3 시편에 대한 EBSD 맵을 도시한 사진으로, 도 5는 결정구조를 나타낸 사진이고, 도 6은 결정 방위를 나타낸 사진이다. 도 5 및 도 6에서 흑색 배경은 측정 불가 영역을 나타낸다.

[80] 도 5에 도시된 바와 같이, #3 시편에서 Y_2O_3 상은 단사정계 결정 구조 및 입방정 결정 구조로 이루어져 있는데, 단사정 결정 구조의 결정이 입방정 결정 구조의 결정 보다 넓은 면적을 차지하고 있었다. 한편, 도 4의 (b)와 마찬가지로, 도 6은 각 결정 구조를 이루는 결정들의 방향을 음영으로 나타내고 있는데, 단사정계 및 입방정 결정이 실제로는 서로 다른 방위를 갖는 미세한 크기의 결정 입자로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

[81] 아래 표 5는 전술한 EBSD 맵에서의 결정 구조 분율을 정리하여 나타낸 표이다.

[표5]

구분	물질	결정 구조	전체 분포 (%)	결정 영역 내에서의 분율 (%)
#1	Y_2O_3	Cubic	68.5	100.0
	측정 불가 영역	-	31.5	-
#3	Y_2O_3	Cubic	0.2	16.2
		Monoclinic	0.4	37.6
	MgO	Cubic	0.6	46.2
	측정 불가 영역	-	98.8	-

[83] 제조된 용사 피막의 비커스 경도를 측정하였다. 측정 시편은 20mm x20 mm x3mm(t)인 육면체 알루미늄 시편에 150 μ m 두께의 코팅을 형성하고, 단면을 측정할 수 있도록 마운팅 및 폴리싱한 후 측정하였다. 비커스 경도는 미투토요 (Mitutoyo)사의 비커스 경도계(모델명: HM)를 사용하여 측정하였고, 대면각 136°의 다이아몬드 압자에 의해 시험력 0.05 kgf을 부하했을 때에 구해지는 비커스 경도(Hv0.05)로 하였다. 코팅의 단면 중심에서 측정하며, 측정 횟수는 30번으로 하며, 중앙값을 대표값으로 정하였다. 측정 결과를 아래 표 6에 나타내었다.

[표6]

구분	비커스 경도
#1	400
#2	500
#3	800

[85] 표 6으로부터 MgO를 함유한 Y_2O_3 계 용사 피막이 높은 경도를 나타냄을 알 수 있다. 도 7의 (a) 및 (b)는 각각 #1 및 #2 시편에 대하여 EBSD 전산해석으로부터 계산된 결정 입도 분포 결과를 도시한 사진이다.

[86] 도 7을 참조하면, #1 시편의 경우 EBSD 분석에서 서브 미크론뿐만 아니라 $1\ \mu\text{m}$ 이상인 다수의 결정 입자가 관찰되지만 #2 시편의 경우에는 서브 미크론 크기의 결정 입자만 관찰됨을 알 수 있다. 특히 #2 시편의 경우 결정립이 $0.5\ \mu\text{m}$ 미만인 입자로 이루어져 있으며, 최대 빈도 피크가 $0.1\ \mu\text{m}$ 이하에서 나타나고 있다.

[87]

[88] 이상 본 발명을 예시적인 실시예 및 도면에 의해 설명하였으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것임을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[89] 본 발명은 반도체 제조 장치 및 반도체 제조 장치를 구성하는 컴포넌트에 적용 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 마그네슘 화합물 및 이트륨 화합물의 복합체를 포함하고, 상기 복합체는 단사정(monoclinic) 이트륨 산화물을 포함하는, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단사정 이트륨 산화물은 결정질 이트륨 산화물의 주상인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 이트륨 화합물은 입방정 이트륨 산화물을 더 포함하는, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 복합체는 EBSD 입자 크기가 250 nm 이하인 결정립을 포함하는 것인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 복합체는 EBSD 입자 크기가 100 nm 이하인 결정립을 포함하는 것인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 복합체 중 마그네슘 화합물에 대한 이트리아 화합물의 중량비는 1:9~9:1인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 복합체는 EBSD 입자 크기 분포에서 최대 빈도 피크가 200 nm 이하에서 나타나는 것인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 복합체는 EBSD 입자 크기 분포에서 최대 빈도 피크가 100 nm 이하에서 나타나는 것인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 복합체는 Al_2O_3 를 더 포함하는, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 이트륨 화합물은 YF_3 를 포함하는, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 이트륨 화합물은 Y-O-F를 포함하는, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 12] (a) 플라즈마 스트림(plasma stream) 내에 이트륨 및 마그네슘 소스를 포함하는 원료 분말을 투입하여 최소한 일부를 용융하는 단계; 및
(b) 상기 이트륨 및 마그네슘 소스를 포함하는 대기 플라즈마 스트림에 모재를 노출하여 마그네슘 화합물 및 이트륨 화합물의 복합체를 포함하는 플라즈마 용사 피막을 형성하는 단계를 포함하는 플라즈마 용사 피막 제조 방법.

- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 (a) 단계에서, 이트륨 및 마그네슘 소스는 이트륨 산화물 및 마그네슘 산화물의 혼합물인, 플라즈마 용사 피막 제조 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 마그네슘 및 이트륨 소스에서 상기 마그네슘 및 이트륨을 MgO 및 Y_2O_3 로 환산한 중량비가 1:9~9:1인, 플라즈마 용사 피막.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 이트륨 및 마그네슘 소스는 입방정 이트리아를 포함하는, 플라즈마 용사 피막 제조 방법.
- [청구항 16] 제13항에 있어서,
상기 복합체는 단사정(monoclinic) 이트륨 산화물을 포함하는, 플라즈마 용사 피막 제조 방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 단사정 이트륨 산화물은 결정질 이트륨 산화물의 주상인, 플라즈마 용사 피막의 제조 방법.
- [청구항 18] 제12항에 있어서,
상기 이트륨 화합물은 입방정 이트륨 산화물을 더 포함하는, 플라즈마 용사 피막의 제조 방법.