



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월18일
(11) 등록번호 10-2266656
(24) 등록일자 2021년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 4/04 (2006.01) C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) C23C 4/10 (2016.01)

(52) CPC특허분류
C23C 4/04 (2013.01)
C04B 35/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0172722

(22) 출원일자 2020년12월10일

심사청구일자 2020년12월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080083600 A*

KR1020140076588 A*

KR1020200120537 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)코미코

경기도 안성시 모산로 8 (신모산동79)

(72) 발명자

김대성

경기도 안성시 모산로 8

방성식

경기도 안성시 모산로 8

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이철환

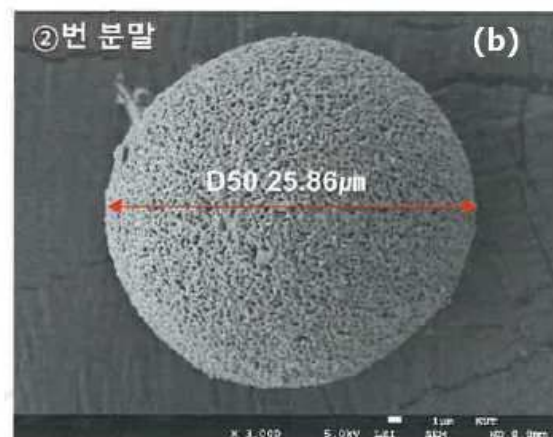
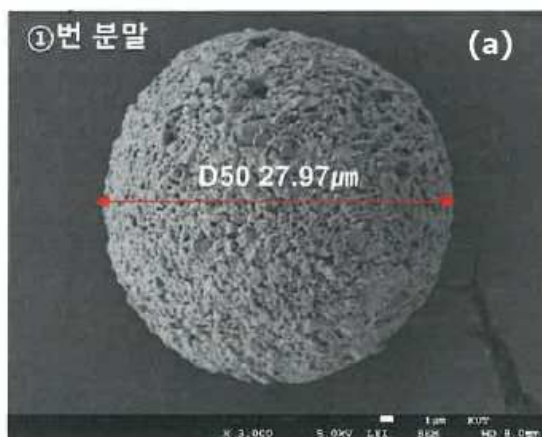
(54) 발명의 명칭 용사용 이트륨계 과립 분말 및 이를 이용한 용사 피막

(57) 요약

본 발명은 용사용 이트륨계 과립 분말에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA103 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말의 혼합물이며,

Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만으로 포함하며, 이를 이용하여 제조된 용사 피막은 기공률이 낮고, 매우 치밀한 박막을 형성하여 내플라즈마성이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/50 (2020.05)

C04B 35/62695 (2013.01)

C04B 35/64 (2013.01)

C23C 4/10 (2013.01)

C04B 2235/3225 (2013.01)

(72) 발명자

정재임

경기도 안성시 모산로 8

정동훈

경기도 안성시 모산로 8

명세서

청구범위

청구항 1

용사용 이트륨계 과립 분말에 있어서,

Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA103 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카 (SiO₂) 분말을 포함하며,

상기 과립 분말의 평균 직경이 5 내지 50 μ m이고, Y-Si-O 중간상을 0 중량% 초과이면서, 10중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이트륨에 대한 실리콘 원소의 무게비(Si/Y)가 0.3 내지 1.00 인 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 과립 분말은

평균 직경이 0.1 내지 10 μ m이며, 90 내지 99.9 질량%인 이트륨 화합물 분말과 평균 직경이 0.1 내지 10 μ m이며, 0.1 내지 10 질량%인 실리카 분말을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말.

청구항 5

(a) Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA103 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합물을 조립하여 과립 분말을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 과립 분말을 1200 내지 1450 $^{\circ}$ C로 소성하여 용사용 이트륨계 과립 분말을 수득하는 단계;를 포함하며,

상기 용사용 이트륨계 과립 분말은 Y-Si-O 중간상을 0 중량% 초과이면서, 10중량% 미만으로 포함하고, 평균 직경이 5 내지 50 μ m인 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말의 제조방법.

청구항 6

제5항의 제조방법으로 제조된 용사용 이트륨계 입자.

청구항 7

제6항에 기재된 이트륨계 용사 피막을 제조하는 방법으로서,

용사 피막의 제조 공정 중에 상기 실리콘 원소가 용사 피막의 제조 공정에서 일부 기화되는 것을 특징으로 하는 이트륨계 용사 피막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘 성분을 포함하는 용사용 이트륨계 과립 분말 및 이를 이용한 고밀도의 용사 피막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조 공정에서 실리콘 웨이퍼 등의 기관 회로의 고집적화를 위한 미세 가공을 하기 위해 플라즈마 건식 식각 공정의 중요성은 갈수록 중요해지는 추세이다.

[0003] 이러한 환경에서 사용되기 위해 플라즈마 저항성이 우수한 소재들이 챔버 부재로 이용되거나 부재의 표면을 내플라즈마성이 우수한 물질로 피막을 형성하여 부재의 수명을 높이는 방안들이 제안되었다.

[0004] 이 중 기재의 표면을 각종 재료로 피복함으로써 새로운 기능을 부여하는 기술은, 종래부터 여러 분야에서 이용되고 있다. 이 표면 피복 기술의 하나로서, 예를 들어, 기재의 표면에 세라믹 등의 재료로 이루어지는 용사 입자를, 연소 또는 전기 에너지에 의해 연화 또는 용융 상태로 분사함으로써 이루어지는 용사 피막을 형성하는 용사법이 알려져 있다.

[0005] 일반적으로, 용사 코팅은 미세한 분말들을 가열하여 용융시키고, 용융된 분말들을 모재의 피코팅면을 향해 분사 시킴으로써 수행된다. 상기 분사된 용융 분말이 급냉되면서 용융 분말이 응고되어 주로 기계적 결합력으로 상기 코팅 대상면에 적층된다.

[0006] 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.

[0007] 그리고 반도체 디바이스 등의 제조 분야에 있어서는, 일반적으로, 불소, 염소, 브롬 등의 할로젠계 가스의 플라즈마를 사용한 건식 에치에 의해 반도체 기관의 표면에 미세 가공을 실시하는 것이 행하여지고 있다. 또한, 건식 에치 후에는 반도체 기관을 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 기관에 부착되어서 회로에 결함을 초래하는 이물(이하, 당해 이물을 파티클이라고 한다)이 될 수 있다.

[0008] 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.

[0009] 이 파티클 발생 요인으로서의 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 에치 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.

[0010] 특히, 세라믹의 용사 피막내 코팅 내부의 밀도가 높아질수록 건식 에칭 공정에서의 기공 등의 결함에 의한 CFx 계열 공정 가스의 흡착되는 정도가 감소하여 플라즈마 이온 충돌에 의한 식각을 줄일 수 있다.

[0011] 일반적으로 고밀도의 용사 피막을 형성하기 위한 코팅방법으로는 현탁액 플라즈마 용사법(Suspension Plasma Spray, SPS), 에어로졸 증착법(Aerosol Deposition, AD) 또는 물리적 기상 증착법(Physical Vapor Deposition, PVD)이 있으며, 이 세가지 방법 모두 기존의 대기 플라즈마 용사법(Air Plasma Spray, APS) 방식에 비해 제조 방식이 복잡하며 제조 단가가 높아지는 단점이 있다.

- [0012] 현탁액 플라즈마 용사법(SPS) 기술의 경우 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.
- [0013] 또한, 에어로졸 증착법(AD) 및 물리적 기상 증착법(PVD)으로는 수 백 μm 수준의 코팅 두께를 달성하는 것이 기술적으로 한계가 있으며, 실제 코팅시 복잡한 형상의 기판에는 코팅 작업이 제한된다.
- [0014] 따라서, 기존의 대기 플라즈마 용사법(APS)을 이용하여 고밀도의 용사 피막을 구현할 수 있는 기술의 개발이 필요한 실정이다.
- [0015] 통상의 APS 용사법에 사용하는 용사 재료의 입자는 수 μm 수준의 1차 분말이 모여 20~40 μm 의 과립 분말을 형성하는데, 이러한 용사 재료를 구성하는 1차 분말을 1 μm 이하로 작게하여 구성함으로써 용사 피막의 밀도를 높이는 방법이 제안되었다.
- [0016] 그러나 이러한 방법의 경우에 용사 재료의 비표면적이 증가함에 따라 과립 분말 내부에 있는 1차 분말에 균일하게 열이 전달되지 않아 용사피막의 표면 또는 내부에 비용융 또는 재 용융 상태를 포함하는 피막이 형성되어 건식 에칭 공정에서 파티클 발생 원인으로 작용하게 된다.
- [0017] 또한, 과립 분말로 형성된 2차 입자가 너무 작아지면, 과립 분말들 사이의 정전기적 인력에 의하여 분말들끼리 뭉치게 되어 대기에서 이송이 현실적으로 어렵거나, 과립 분말의 이송 이후 낮은 질량으로 인하여 중심부 프레임에 이송되지 못하고 다른 곳으로 흩어지게 될 가능성이 높다.
- [0018] 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 옥시할로겐화물(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.
- [0019] 또한, 한국공개특허 제10-2005-0013968호(2005.02.05.)에서는 이트리아 코팅층내 실리콘 원소를 100 내지 1000 ppm 포함시킨 내플라즈마 부재를 공지하였으나, 상기 실리콘 원소를 포함한 이트리아 코팅층은 반도체 성분을 포함함으로써 전기적 특성이 부여되어 아킹의 위험성이 존재하며, 기본 색상이 흑색으로 반도체 공정의 오염물과 구분되지 않아 챔버 세정시 혼동으로 인한 불필요한 세정 공정이 추가될 염려가 크다.
- [0020] 상기에 기술된 바와 같이, 종래에 이르기까지 산화 이트륨 또는 불화 이트륨 용사 재료의 물성 한계를 극복하기 위해, 산화 이트륨 및 불화 이트륨을 혼합, 제조하여 플라즈마 침식성, 기공률, 경도 등의 물성을 향상시킨 이트륨 옥시불화물 용사재료를 제조하는 기술들이 제안되었음에도 불구하고, 내플라즈마성 향상을 위한 치밀한 용사 피막을 제조하기 위한 기술 및 이를 제조하기 위한 용사용 과립 분말의 개발에 대한 요구가 산업적인 측면에서 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0021] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0131918호(2016.11.16.)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2005-0013968호(2005.02.05.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 본 발명의 주된 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 이트륨 화합물 분말에 실리카 분말을 포함시켜 용사용 과립 분말을 제공함으로써, 이트륨계 화합물의 녹는점이 저하되어 용사피막 제조 공정 시 용사피막 내 기공의 형성이 억제되고, 실리카의 끓는점이 이트륨계 화합물의 끓는 점보다 낮은 특성때문에 실리카는 용사피막 공정 중 일부 소실됨에 따라 치밀한 이트륨계 용사 피막을 제조할 수 있게 된다..

과제의 해결 수단

- [0023] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현예는, Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA1O₃ 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말을 포함하며, Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 과립 분말의 크기는 5 내지 50 μ m일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 이트륨에 대한 실리콘 원소의 무게비(Si/Y)가 0.3 내지 1.00 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 과립 분말은 평균 직경이 0.1 내지 10 μ m이며 90 내지 99.9 질량%인 이트륨 화합물 분말과 평균 직경이 0.1 내지 10 μ m이며 0.1 내지 10 질량%인 실리카 분말을 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에서, (a) Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA1O₃ 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합물을 조립하여 과립 분말을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 과립 분말을 1200 내지 1450 $^{\circ}$ C로 소성하여 용사용 이트륨계 과립 분말을 수득하는 단계;를 포함하며, 상기 용사용 이트륨계 과립 분말은 Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에서, 상기 용사용 이트륨계 입자 제조방법으로 제조된 용사용 이트륨계 입자를 제공한다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에서, 상기 이트륨계 용사 피막을 제조하는 방법으로서, 용사 피막의 제조 공정 중에 상기 실리콘 원소가 용사 피막의 제조 공정에서 일부 기화되는 것을 특징으로 하는 이트륨계 용사 피막 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 실리카 성분을 포함하는 용사용 이트륨계 과립 분말로부터 제조된 용사피막은 코팅 내부의 밀도가 매우 높아서 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.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 (a) 제조예 1 및 (b) 제조예 2에 따른 용사용 이트리아 과립 분말의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
 도 2는 본 발명에 따른 (a) 실시예 1 (b) 실시예 2 (c) 실시예 3 (d) 실시예 4에 따른 용사 피막의 측면의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
 도 3은 본 발명에 따른 (a) 실시예 1 (b) 실시예 2 (c) 실시예 3 (d) 실시예 4에 따른 용사 피막의 X-선회절분석(XRD)의 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0033] 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.
- [0034] 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 구비

한 구성을 취하고 있다.

- [0035] 이들 제조 공정에서 처리 가스로서는 불소계, 염소계 등의 할로겐계 부식 가스가 이들의 높은 반응성으로 인해 상술한 장치에 이용되고 있다. 불소계 가스로서는 SF₆, CF₄, CHF₃, ClF₃, HF, NF₃ 등을, 염소계 가스로서는 Cl₂, BCl₃, HCl, CCl₄, SiCl₄ 등을 들 수 있으며, 이들 가스가 도입된 분위기에 마이크로파나 고주파 등을 도입하면 이들 가스는 플라즈마화된다. 이들 할로겐계 가스 또는 그의 플라즈마에 노출되는 장치 부재에는 표면에 재료 성분 이외의 금속이 매우 적고, 또한 높은 내식성을 가질 것이 요구된다. 따라서, 본 발명은 플라즈마 에치 장치용 부재를 피막하는 내 플라즈마성이 우수한 용사 피막을 제공하기 위한 용사용 이트륨계 과립 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0036] 본 발명에 따른 용사용 이트륨계 과립 분말은 Y₂O₃, YOF, YF₃, Y₄Al₂O₉, Y₃Al₅O₁₂ 및 YA103 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말의 혼합물이며, Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 용사용 이트륨 화합물 분말의 구성성분으로서, Y₂O₃, YOF, YF₃, Y₄Al₂O₉, Y₃Al₅O₁₂ 및 YA103 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하며, 또한 이트륨계 화합물 이외에 실리카(SiO₂) 성분을 포함함으로써, 이트륨계 화합물의 녹는점을 낮추어 용사피막 제조 공정 시 용사피막내 기공의 형성을 억제하여 기공율이 낮고 치밀한 이트륨계 용사 피막을 제조하는데 유리하다.
- [0038] 이때, 상기 과립 분말은 평균 직경이 0.1 내지 10 μ m이며 90 내지 99.9 질량%인 이트륨 화합물 분말과 평균 직경이 0.1 내지 10 μ m이며 0.1 내지 10 질량%인 실리카 분말을 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0039] 상기 용사용 이트륨계 과립 분말내 이트륨 화합물은 90 내지 99.9 질량%이고, 상기 실리카는 0.1 내지 10 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 이트륨 화합물은 95 내지 99.5 질량%이고, 상기 실리카는 0.5 내지 5 질량% 일 수 있다.
- [0040] 상기 실리카의 함량이 0.1 질량% 미만일 경우에는 용사피막 제조시 실리카의 녹는점을 낮추는 효과가 미미하며, 또한, 상기 실리카의 함량이 약 10 질량%를 초과하면, 실리카(SiO₂) 형태로 소실 되어야할 성분이 Y-Si-O 중간상으로 변환하여 용사피막내 과량으로 잔존하게 된다.
- [0041] 상기 실리카의 끓는점이 상기 이트륨 화합물의 녹는점 보다 낮아서, 본 발명의 용사피막 제조 공정시 상기 용사용 이트륨계 과립 분말이 액화되어 비산되는 동안 상기 실리카의 일부 내지 전부가 기화되어 상기 용사용 이트륨계 과립 분말의 녹는점을 낮추는 효과를 부여하고, 상기 용사피막 제조 공정에 따른 코팅막에 잔존하는 상기 실리카는 상기 용사피막 제조 공정에 투입하기 전과 대비할 때 함유량이 낮아진다.
- [0042] 또한, Y₂O₃, YOF, YF₃, Y₄Al₂O₉, Y₃Al₅O₁₂ 및 YA103 중에서 선택되는 이트륨 화합물 분말과 실리카 분말의 평균 직경은 0.1 내지 10 μ m 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5 μ m 일 수 있다.
- [0043] 상기 이트륨 화합물 분말과 실리카 분말의 평균 직경이 약 0.1 μ m 미만일 경우에는 Y-Si-O 중간상이 생성될 수 있으며, 상기 분말들의 제어가 어려워 구형의 과립 분말을 형성하기 어려우며 물성의 조절이 어려울 수 있다. 또한, 1차 입자인 이트륨 화합물 분말과 실리카 분말의 평균 직경이 약 10 μ m를 초과하면, 상기 1차 분말들이 뭉쳐 형성된 과립 분말들의 평균 지름이 너무 커져 균일한 용사 피막의 형성이 어려울 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 실리카 분말의 평균 직경과 이트륨 화합물 분말의 평균 직경의 편차는 30% 이하인 것이 바람직하다. 상기 실리카 분말의 평균 직경이 이트륨 화합물 분말의 평균 직경보다 30% 이상 크면, 피막 형성시 과량의 Y-Si-O 중간상이 생성될 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명에 따른 용사용 이트륨계 과립 분말의 크기는 5 내지 50 μ m일 수 있으며, 바람직하게는 10 ~ 40 μ m 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 15 ~ 30 μ m 일 수 있다.
- [0046] 상기 용사용 이트륨계 과립 분말의 크기가 5 μ m 미만이면 용사 코팅 시 분말의 흐름성이 낮아서 균일한 막을 구현할 수 없고, 프레임에 분말이 전달되기 전에 산화 되거나 프레임 중심에 전달되지 않아 치밀한 막을 형성하기 위한 액적 비상 속도 및 열량을 충족시키기 어려워 기공이 높거나 경도가 낮은 막을 형성하게 된다. 이트륨계 과립 분말의 평균 직경이 50 μ m 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.
- [0047] 또한, 본 발명의 용사용 이트륨계 과립 분말의 에스펙트비(aspect ratio)는 과립 분말의 긴 직경과 짧은 직경의 비로 표시되며, 1.0 이상 5.0 이하인 것이 치밀하고 균일한 막을 형성하는 관점에서 바람직하며, 이 관점에서

에스펙트비는 1.0 이상 4.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0 이상 1.5 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0048] 용사용 이트륨계 과립 분말의 흐름성이 용사 막의 품질의 중요한 요소로서 작용하므로, 구형으로 제작이 되는 것이 가장 바람직하며, 그렇지 않을 경우 용사 피막 제조시 프레임에 일정한 양의 분말이 전달되지 않아 우리가 요구하는 수준의 막을 형성하지 않을 수도 있다.
- [0049] 일례로서, 상기 실리콘 원소는 용사 피막의 제조 공정에서 일부 기화될 수 있으며, 용사용 이트륨계 과립 분말에서의 상기 이트륨에 대한 실리콘 원소의 무게비(Si/Y)가 0.3 내지 1.00 일 수 있다.
- [0050] 일례로서, 상기 용사용 이트륨계 입자는 Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만 포함할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명은 (a) Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA1O₃ 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합물을 조립하여 과립 분말을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 과립 분말을 1200 내지 1450 °C로 소성하여 용사용 이트륨계 과립 분말을 수득하는 단계;를 포함하며, 상기 용사용 이트륨계 과립 분말은 Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 용사용 이트륨계 과립 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0052] 하기에 본 발명에 따른 용사용 이트륨계 과립 분말을 제조하는 방법에 대하여 하기에 자세히 설명하도록 한다.
- [0053] 1차 재료인 상기 Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA1O₃ 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말 재료들은 재료의 흐름성이 용사에 필요한 수준에 미치지 못하여 구형의 형태로 제조하는 혼합, 조립 및 소성 공정을 거쳐 과립 분말 구성하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 (a) 단계의 혼합 공정에 있어서, 상기 Y2O3, YO_F, YF₃, Y4Al₂O₉, Y3Al₅O₁₂ 및 YA1O₃ 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말 재료에 소결조제 및 분산매를 첨가하여 혼합하여 혼합물을 수득하며, 필요에 따라 추가로 결합제와 함께 혼합하여 슬러리 액적을 제조한다.
- [0055] 추가적인 결합제로서는 유기화합물이 바람직하고, 탄소, 수소 및 산소, 또는 탄소, 수소, 산소 및 질소로 구성되는 유기 화합물, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 등을 들 수 있으며, 이에 제한되지는 않는다.
- [0056] 이후, (b) 단계에서 상기 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말이 포함된 혼합물은 조립 과정을 거치게 된다. 조립 장치로서는, 예컨대 분무 건조(spray drying) 장치를 이용할 수 있다. 분무 건조 장치에서는 분쇄된 복수의 입자를 포함하는 슬러리의 액적이 열풍 중에 적하되고, 이에 의해 액적이 고체화되어 복수의 입자를 포함하는 중간 입자가 조립된다.
- [0057] 마지막으로, (c) 단계에서 상기 과립 분말들은 소성 단계를 거치게 되는데, 소성하는 온도가 1200 내지 1450 °C인 것이 바람직하다. 이 온도 범위에서 소성함으로써 과립 분말내 이트륨 화합물 분말과 실리카(SiO₂) 분말은 물리적으로 결합한다.
- [0058] 상기 소성 시간은 소성 온도가 상기 범위인 조건으로, 2 시간 이상 8 시간 이하가 바람직하다.
- [0059] 소성 분위기는 대기 분위기 등의 산소 함유 분위기를 사용할 수 있지만, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기 또는 진공 분위기가 바람직하다.
- [0060] 또한, 본 발명은 상기 용사용 이트륨계 입자의 제조방법으로 제조된 용사용 이트륨계 입자를 제공한다.
- [0061] 또한, 본 발명은 상기 용사용 이트륨계 과립 분말 용사하여, 기재상에 형성된 이트륨계 용사 피막을 제조 할 수 있다.
- [0062] 상기 용사는 화염 용사, 와이어 아크(wire arc) 용사, 플라즈마 용사, 진공 플라즈마 용사, 고속 화염 용사(HVOF), 저온 용사 및 폭발 용사 중 어느 하나일 수 있다.
- [0063] 상기 플라즈마 용사법은 이 플라즈마 제트에 용사용 재료를 투입하고, 가열, 가속해서 기재에 퇴적시킴으로써 용사 피막을 얻는 일반적인 코팅 방법을 포함한다. 또한, 플라즈마 용사법은, 대기 중에서 행하는 대기 플라즈마 용사(APS: atmospheric plasma spraying)나, 대기압보다도 낮은 기압에서 용사를 행하는 감압 플라즈마 용사(LPS: low pressure plasma spraying), 대기압보다 높은 기압 용기 내에서 플라즈마 용사를 행하는 기압 플라

즈마 용사(high pressure plasma spraying) 등의 형태일 수 있다.

- [0064] 이러한 플라즈마 용사에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사 재료를 10000 K 내지 15000 K 정도의 플라즈마 제트에 의해 용융 및 가속시킴으로써, 용사용 과립 분말을 300 m/s 내지 1000 m/s 정도의 속도로 기체에 충돌시켜서 퇴적시킬 수 있다.
- [0065] 이때, 스프레이 유닛에 의해 이송되는 피더의 이송 속도는 10 내지 30 g/분인 것이 바람직하며, 상기 피더의 이송 속도가 30 g/분을 초과하여 단위시간 동안 이송되는 피더 분말의 공급량이 너무 많은 경우에는 균일한 용사 코팅피막의 제조가 어려우, 피더 분말의 일부가 완전히 용융되지 못해 용사피막의 기공률이 증가하는 현상이 나타난다. 또한 피더의 이송속도가 10 g/분 미만이면, 피더의 이송량이 부족하여 용사피막의 맥동 현상에 의하여 용사피막의 균일도가 저하되고, 생산수율이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0066] 본 발명에 있어서 용사 피막을 피복하는 기체는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이러한 용사용 재료의 용사에 제공하여 원하는 내성을 구비할 수 있는 재료를 포함하는 기체라면, 그 재질이나 형상 등은 특별히 제한되지 않는다. 이러한 용사되는 기체를 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.
- [0067] 이러한 기체는, 예를 들어, 반도체 디바이스 제조 장치를 구성하는 부재이며, 반응성이 높은 산소 가스 플라즈마나 할로겐 가스 플라즈마에 노출되는 부재여도 된다.
- [0068] 상기 기체 표면은 플라즈마 용사 전에, JIS H 9302 에 규정되어 있는 세라믹스 용사 작업 표준에 준거하여 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 그 기체 표면의 녹이나 유지류 등을 제거한 후, Al₂O₃, SiC 등의 연삭 입자를 분사하여 조면화하고, 용사 과립 분말이 부착되기 쉬운 상태로 전처리한다.
- [0069] 또한, 상기 용사 피막의 제조 방법은 플라즈마 용사 이외에, 여기에 개시되는 용사 재료를 공지된 용사 방법에 기초하는 용사 장치에 제공함으로써 형성할 수 있다. 이 용사용 재료를 적절하게 용사하는 용사 방법은 고속 프레임 용사법, 프레임 용사법, 폭발 용사법 등의 용사 방법을 채용하는 것이 예시된다.
- [0070] 용사 피막의 특성은 용사 방법 및 그 용사 조건에 어느 정도 의존하는 경우가 있을 수 있다. 그러나, 어느 용사 방법 및 용사 조건을 채용한 경우에도 여기에 개시되는 용사용 재료를 사용함으로써 기타의 용사 재료를 사용한 경우와 비교하여 기공률이 낮은 치밀한 용사 피막을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0071] 종래의 이트륨계 용사막은 코팅층 내 높은 기공률 형성하게 되는 반면, 본 발명에서는 1차 분말로서 실리카 성분이 첨가되어 이트륨계 화합물의 녹는점을 낮추어 용사피막 제조 공정시 용사피막내 기공의 형성을 억제하고, 실리카 성분은 고온의 피막 제조 공정에서 자동적으로 소실됨에 따라 기공률이 낮고 치밀한 이트륨계 용사 피막이 제조된다.
- [0072] 일례로서, 이트륨계 용사 피막의 제조방법으로 형성된 이트륨계 용사 피막은 기공률이 2% 미만일 수 있으며, 바람직하게는 1.5% 미만일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1% 미만일 수 있다
- [0073] 따라서, 본 발명에 따른 이트륨계 용사 피막은 기존 용사 피막 대비 기공률 수준이 우수하여 기존 에칭 공정에 사용되는 반도체 챔버에 적용되어 우수한 내구성을 나타내며, 식각 가스에 의한 코팅물이 탈리되는 현상이 억제된다.
- [0074] 일례로서, 상기 이트륨계 용사 피막의 제조방법에서는 실리콘 원소가 용사 피막의 제조 공정에서 일부 기화될 수 있으며, 또한 이로 인하여 상기 이트륨에 대한 실리콘 원소의 무게비(Si/Y)가 0.3 내지 1.00 범위를 가지게 된다.
- [0075] 또한, 본 발명에 따른 이트륨계 용사 피막에 있어서, 상기 이트륨 화합물이 산화이트륨(Y2O3)인 경우에는 상기 산화이트륨의 결정구조로서 단사정계(monoclinic) 형태를 70 내지 90% 포함할 수 있다. 이때, 산화이트륨(Y2O3)의 단사정계 결정 구조가 산화이트륨 분말들끼리 접합 강도를 높이는 효과가 부여되어 용사피막내 기공의 크기를 작게 형성하는데 기여할 수 있는 것으로 해석된다.
- [0076] 또한, 본 발명에 따른 이트륨계 용사 피막은 Y-Si-O 중간상을 포함하지 않는 것이 바람직하며, 적어도 Y-Si-O 중간상을 10중량% 미만으로 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 Y-Si-O 중간상이 10중량% 이상이 생성되면, 실리콘 원소(Si)가 할로겐계 부식 가스와 반응하여 기화되는 경우가 발생하고, 이로 인해 공극을 생성시킬 가능성이 높아지며, 생성된 공극을 따라 부식 가스 등의 공정 가

스가 침투하여 파티클을 발생시킬 수 있다.

[0078] 또한, 상기 Y-Si-O 중간상이 생성되면서 과립 분말 내 균질막이 되지 못하여 각 부위별 기능의 차이가 발생할 수 있으며, 이로 인해 특성을 부여하는데 어려움이 발생한다.

[0079] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0080] **제조예 1~2**

[0081] 이트리아 분말 및 실리카 분말에 바인더를 혼합한 후 스프레이 드라이어에 의하여 조립 분말을 얻었으며, 이후 상기 조립 분말을 탈지한 후 소결하여 소결 분말을 얻었다. 각 제조예에서 사용된 이트리아 분말 및 실리카 분말의 크기 및 혼합 비율 등의 실험조건을 하기 표 1에 나타내었으며, 제조된 용사용 과립 분말의 전자주사현미경(SEM) 사진을 하기 도 1에 도시하였다.

표 1

[0082]

	성분	과립 분말의 크기 (μm)	1차 분말의 혼합비율 (wt%)	과립 분말내 혼합비율 (wt%)
제조예 1	Y2O3	8.2	99.0	Y: 65.93 Si: 1.45
	SiO2	0.8	1.0	O: 32.62
제조예 2	Y2O3	0.7	99.0	Y: 68.20 Si: 1.21
	SiO2	0.8	1.0	O: 30.58
제조예 3	Y2O3	0.7	95.0	Y: 70.02 Si: 5.35
	SiO2	0.8	5.0	O: 24.63
제조예 4	Y2O3	0.7	90.0	Y: 73.07 Si: 2.94
	SiO2	0.8	10.0	O: 23.99
제조예 5	Y2O3	0.7	65.0	Y: 55.54 Si: 12.41
	SiO2	0.8	35.0	O: 32.06
제조예 6	Y2O3	0.7	50.0	Y: 41.00 Si: 19.70
	SiO2	0.8	50.0	O: 39.29

[0083] **실시예 1~8**

[0084] 상기 제조예 1 및 4 에서 마련한 용사 재료 및 플라즈마 건을 이용하여 열원 가스로 아르곤과 수소 가스를 흘려 용사건을 이동시키면서 40~50 kW의 파워에서 플라즈마를 생성하여 생성된 플라즈마를 이용하여 원료 분말을 용융시켜 모재에 코팅막을 형성했다. 코팅막의 두께는 150~200 μm로 가지도록 형성하였고, 실험 조건은 하기 표 2에 나타내었다. 또한 제조된 용사피막 측면의 전자주사현미경(SEM) 사진을 하기 도 2에 나타내었다.

표 2

[0085]

구분	재료	plasma 조건		Feeder 조건	이격거리 (mm)
		Ar (NLPM)	전류 (A)	Feeder 이송 속도(g/min)	
실시예 1	제조예 1	48	600	20	200
실시예 2	제조예 1	48	600	20	150
실시예 3	제조예 2	48	600	20	200
실시예 4	제조예 2	48	600	20	150
실시예 5	제조예 3	48	600	20	200
실시예 6	제조예 3	48	600	20	150
실시예 7	제조예 4	48	600	20	200
실시예 8	제조예 4	48	600	20	150

[0086] **비교예 1~6**

[0087] 하기 비교예 1 및 비교예 2에서 사용된 이트륨 산화물 과립 분말내 1차 분말의 크기는 5 μm이고, 이트륨 산화물 과립 분말의 크기는 35 μm이며, 이트륨 산화물 과립 분말내 이트륨 원소와 산소 원소의 혼합 비율은 78/22인 것을 사용하였다.

[0088] 상기 이트륨 산화물 과립 분말 및 상기 제조예 5 및 6에서 마련한 용사 재료를 이용하여 상기 실시예와 동일한 방법으로 코팅막을 형성하였으며, 실험 조건은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	재료	plasma 조건		Feeder 조건	이격거리 (mm)
		Ar (NLPM)	전류 (A)	Feeder 이송 속도(g/min)	
비교예 1	Y2O3	48	600	20	200
비교예 2	Y2O3	48	600	20	150
비교예 3	제조예 5	48	600	20	200
비교예 4	제조예 5	48	600	20	150
비교예 5	제조예 6	48	600	20	200
비교예 6	제조예 6	48	600	20	150

[0090] **실험예1: 용사 피막의 관찰**

[0091] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 용사 피막의 측면의 전자주사현미경(SEM) 사진이며, 도 2의 용사 피막 측면의 전자주사현미경(SEM) 사진을 통해서 용사 피막내 기공률이 낮고 치밀한 박막을 형성하였다는 것을 확인하였다.

[0092] 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 2). 이 화상을 화상 해석 소프트웨어(MEDIA CYBERNETICS, Image Pro)를 사용하여 해석함으로써, 단면 화상 중의 기공 부분의 면적을 특정하고, 이러한 기공 부분의 면적이 전단면에 차지하는 비율을 산출함으로써 구하여 용사 피막의 단면에 나타난 기공의 면적을 통해 얻은 기공률(porosity)을 표 4 중에 나타내었다.

[0093] 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 용사 피막의 기공률(prosity)은 2% 이상의 값을 나타낸 반면, 실시예 1 내지 4는 모두 기공률 1.5% 미만의 값을 보여주어 본 발명에 의한 이트륨계 용사 피막의 치밀도가 종래에 이용된 조성의 용사 피막에 비하여 증가하였다는 것을 나타낸다.

[0094] 또한, 하기 도 3에 도시한 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 용사 피막은 전자주사현미경(SEM)으로 x-선회절분석법(XRD) 분석 결과 monoclinic 결정 구조가 cubic 구조에 비하여 높은 비율로 존재하는 것을 확인하였다. 이트리아는 monoclinic 결정 구조가 존재함에 따라 1차 분말들끼리 접합 강도를 높이는 효과가 있는 것으로 보고된 바가 있으며, 이러한 이트리아의 결정 구조에 따라 기공율이 줄이든 것으로 예측된다.

표 4

구분	용사 피막의 성분 비율			Measurement Data			
	Y	Si	O	Porosity (%)	Hardness (Hv)	roughness rate (Ra, μms)	Deposition rate (μm/pass)
실시예 1	78.35	0.55	21.10	< 1.5	400~450	4.6~5.3	> 10
실시예 2	78.51	0.62	20.87	< 1.0	400~450	3.2~3.9	> 9
실시예 3	77.37	0.53	22.09	< 1.0	400~450	4.7~5.5	> 10
실시예 4	77.91	0.55	21.51	< 1.0	450~500	3.1~3.7	> 10
실시예 5	76.35	1.22	22.43	< 1.0	400~450	3.8~4.1	8.9
실시예 6	75.42	1.32	23.26	< 1.0	400~450	3.3~3.7	6.6
실시예 7	72.41	2.97	24.62	< 1.5	400~450	3.6~4.0	9.2
실시예 8	73.44	3.12	23.44	< 1.5	400~450	3.2~4.0	6.7

비교예 3	54.72	13.32	31.96	< 2.5	350~400	3.7~4.3	8.9
비교예 4	53.61	12.80	33.59	< 2.5	350~400	4.7~4.9	6.3
비교예 5	39.86	20.08	40.06	< 3.5	300~350	4.8~5.5	10.6
비교예 6	39.63	19.47	40.90	< 3.5	300~350	4.6~5.3	8.3
비교예 1				3.5~5.0	400~450	3.5~5.5	2.5~3.5
비교예 2				2.0~2.5	500~550	5~7	5~6

[0096] **실험예 2: 경도 측정**

[0097] 상기 표 4 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.

[0098] 상기 표 2에서 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 용사피막은 비교예 1 및 2의 용사 피막의 경도와 유사한 범위를 나타내는 것을 확인하였다.

[0099] **실험예 3: roughness 측정**

[0100] 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 코팅막의 표면 거칠기(roughness, μm)를 조도 측정기(SJ-201)로 측정하였고, 그 결과는 상기 표 4에 기재하였다.

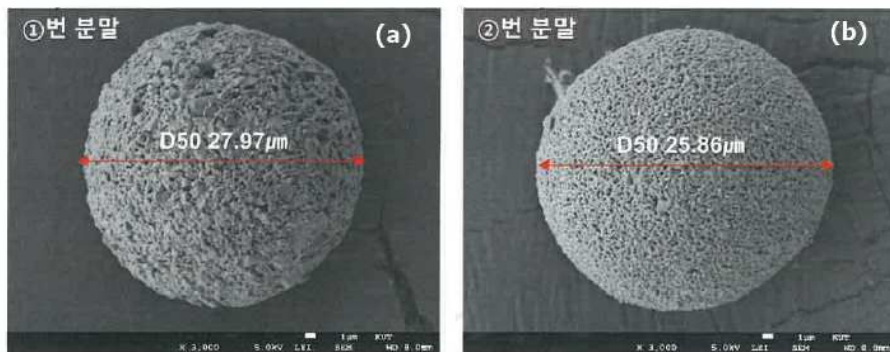
[0101] **실험예 4: Deposition rate 측정**

[0102] 본 발명의 실시예와 비교예에서 제조된 코팅막의 두께를 단면 SEM Image 로 관찰하였고, 해당 코팅을 진행한 횟수로 나눈 값을 상기 표 4에 기재하였다.

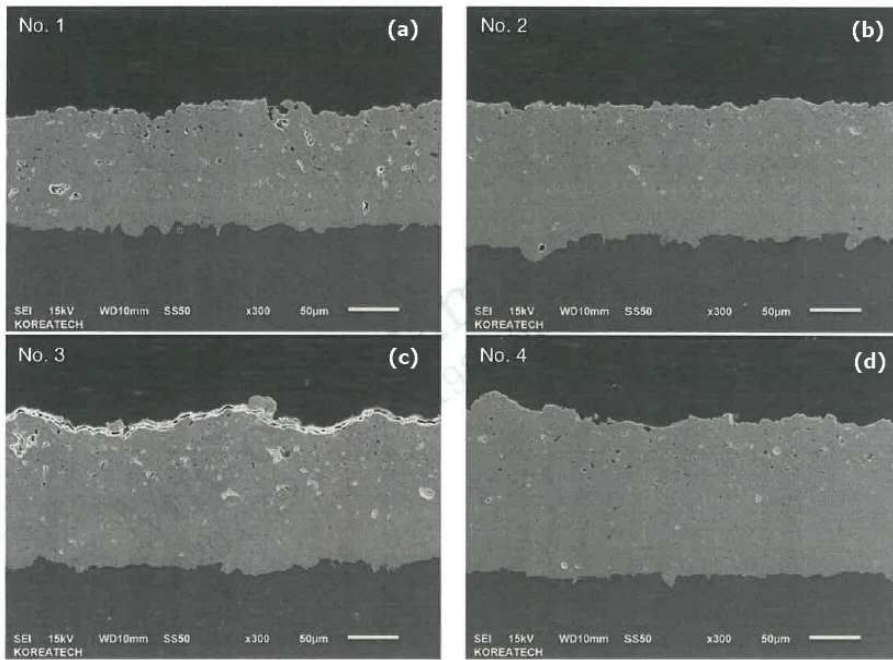
[0103] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

