



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0118994
 (43) 공개일자 2010년11월08일

- | | |
|---|---|
| (51) Int. Cl.
C23C 4/10 (2006.01) C23C 4/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7020779
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년09월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/000949
(87) 국제공개번호 WO 2009/108275
국제공개일자 2009년09월03일
(30) 우선권주장
12/072,530 2008년02월26일 미국(US) | (71) 출원인
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애
브뉴 3050
(72) 발명자
선, 제니퍼, 와이.
미국 94086 캘리포니아 쉐니베일 알파인 테라스
9964
해, 시아오핑
미국 91006 캘리포니아 아르카디아 사우쓰 9 애브
뉴 1000
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남상선 |
|---|---|

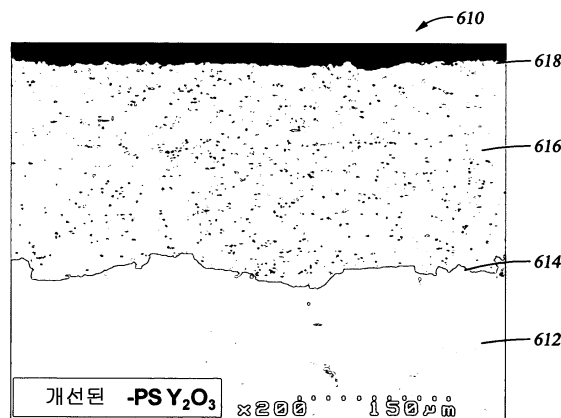
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 환원성 플라즈마에 내성을 갖는 이트륨 함유 세라믹 코팅

(57) 요약

미립자 생성은 고 부식성 플라즈마 환경 하에서 반도체 소자를 처리하는데 있어서 문제점이었다. 그러한 문제점은 플라즈마가 환원성 플라즈마일 때 더욱 심화된다. 이트륨 산화물, Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, YAG, 및 YF₃와 같은 플라즈마 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹의 형성에 의해 약 22 μm 내지 약 0.1 μm 범위의 평균 유효 직경을 갖는 분말 공급물로부터 스프레이 코팅될 때 부드럽고 조밀한 표면을 갖는 저 다공성 코팅을 제공한다는 것을 실험적으로 생성된 데이터에 의해 밝혀졌다. 이들 스프레이 코팅된 재료들은 부식성 환원성 플라즈마 환경 하에서의 미립자 생성을 감소시킨다.

대표도 - 도6b



(72) 발명자

콜린스, 케니쓰 에스.

미국 950120 캘리포니아 샌어제이 글렌뷰 드라이브
7214

그라베스, 토마스

미국 94024 캘리포니아 로스 알토스 몬테 버드 코
트 1221

타치, 셴

미국 94587 캘리포니아 유니온 시티 진 드라이브
32257

유안, 지

미국 95131 캘리포니아 샌어제이 프로스페리티 코
트 1533

수, 리

미국 95131 캘리포니아 샌어제이 푸미아 드라이브
1738

두안, 쉐-구안

미국 94538 캘리포니아 프레몬트 인디펜던스 로드
3645

특허청구의 범위

청구항 1

화학적으로 활성의 환원성 플라즈마에 대한 부식 또는 침식 저항성을 갖는 물품으로서,
표면 상에 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료를 갖는 금속 또는 금속 합금 기판을 포함하며,
상기 세라믹 코팅의 다공도가 1.5% 미만인,
물품.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 다공도는 1.5% 미만 내지 약 0.1% 범위인,
물품.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 다공도는 약 1% 내지 약 0.1% 범위인,
물품.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료의 노출 표면은 약 3 μm Ra 미만의 표면 거칠기를 가지는,
물품.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 표면 거칠기는 약 1.5 μm Ra 미만 내지 약 0.6 μm Ra 범위인,
물품.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료의 파괴 전압은 650 V/mil 이상인,
물품.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 파괴 전압은 약 650 V/mil 내지 약 900 V/mil 이상까지의 범위인,
물품.

청구항 8

제 1 항 또는 제 4 항 또는 제 6 항에 있어서,
상기 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료는 약 5 μm 내지 약 400 μm 범위의 두께를 가지는,
물품.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 재료의 두께는 약 25 μm 내지 약 300 μm 범위인,
물품.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
상기 이트륨 함유 세라믹 재료는 Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 고용체, YAG, YF_3 , 또는 이들의 조합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는,
물품.

청구항 11

제 2 항에 있어서,
상기 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료는 8 시간 이상의 시간 주기 동안의 HCl 버블 테스트를 통과한,
물품.

청구항 12

제 3 항에 있어서,
상기 스프레이 코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료는 10 시간 이상의 시간 주기 동안의 HCl 버블 테스트를 통과한,
물품.

청구항 13

화학적으로 활성의 환원성 플라즈마에 대한 부식 또는 침식 저항성을 갖는 물품 제조 방법으로서,
금속 또는 금속 합금 기판 상에 이트륨 함유 세라믹 재료를 플라즈마 스프레이 코팅함으로써 상기 물품을 제조하는 단계를 포함하며,
상기 이트륨 함유 세라믹 재료는 약 22 μm 내지 약 0.1 μm 범위의 평균 등가 직경을 갖는 분말 형태인,

물품 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
 상기 평균 등가 직경은 약 15 μm 내지 약 5 μm 범위인,
 물품 제조 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,
 상기 이트륨 함유 재료는 Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 고용체, YAG, YF_3 , 또는 이들의 조합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는,
 물품 제조 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,
 상기 이트륨 함유 재료는 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 고용체, YAG, YF_3 , 또는 이들의 조합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는,
 물품 제조 방법.

청구항 17

화학적으로 활성의 환원성 플라즈마에 대한 부식 또는 침식 저항성을 갖는 물품 제조 방법으로서,
 금속 또는 금속 합금 기판 상에 이트륨 함유 세라믹 재료를 플라즈마 스프레이 코팅함으로써 상기 물품을 제조하는 단계를 포함하며,
 상기 이트륨 함유 세라믹 재료는 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 고용체, YF_3 , 또는 이들의 조합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는,
 물품 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 스프레이-코팅된 이트륨 함유 세라믹 재료를 사용하는 반도체 처리 부품들에 관한 두 개의 다른 출원에 관한 것이다. 스프레이-코팅된 이트륨을 포함하는 세라믹 재료는 알루미늄 또는 알루미늄 합금 기판 위에 종종 도포된다. 본원과 관련된 출원은 "반도체 IC 처리 진공 챔버용 이트륨 산화물계 표면 코팅"이란 발명의 명칭으로 2002년 2월 14일자로 선 등에 의해 미국 특허 출원 번호 10/075,967호로 출원되어 2004년 8월 17일자로 미국 특허 제 6,776,873호로 허여된 특허, 및 "반도체 장치 보호용 청정 고밀도 이트륨 산화물 코팅"이란 발명의 명칭으로 2004년 7월 22일자로 선 등에 의해 미국 특허 출원 번호 10/898,113호로 출원되어 2005년 2월 17일자로 US 2005/0037193 A1호로 공개되었으며 현재 계류 중인 출원이다. 진술한 특허 및 출원의 요지들은 본 발명의 설명에 참조되었다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 1. 분야
- [0003] 본 발명의 실시예들은 반도체 처리 환경에서 처리 표면 위의 보호 코팅으로서 유용한 플라즈마 또는 화염 스프레이(flame sprayed) 이트륨-함유 코팅에 관한 것이다. 플라즈마 또는 화염 스프레이 이트륨 함유 코팅은 처리 될 기관의 특정 오염을 방지하기 위한 환원성 플라즈마에 특히 유용하다.
- [0004] 2. 배경
- [0005] 본 항목에서는 전술한 본 발명의 실시예들과 관련된 배경의 요지에 관해 설명한다. 본 항목에서 설명되는 배경 기술은 법적으로 종래 기술을 구성하는 표현이나 암시하려는 의도는 없다.
- [0006] (내침식성을 포함한)내식성은 부식 환경 하에 있는 반도체 처리 챔버에서 사용되는 장치의 구성 요소와 라이너에 중요한 특징이다. 부식성 플라즈마가 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD) 및 물리 기상 증착(PVD)을 포함한 대부분의 반도체 처리 환경에 존재하더라도, 가장 부식성 있는 플라즈마 환경은 처리 장치의 세정 및 반도체 기관의 에칭에 사용되는 환경이다. 이는 상기 환경 내에 존재하는 구성 요소들의 표면에서 작용하기 위해 고-에너지 플라즈마가 존재하고 화학적 반응성과 결합되어야 하는 경우에 특히 그러하다. 고-에너지 플라즈마가 수소-중 함유 플라즈마와 같은 환원성 플라즈마이면, 처리 챔버 내에 문제의 소지가 될 미립자의 형성이 관찰된다. 이러한 미립자들은 종종, 반도체 처리 챔버 내에서 처리되는 기관 내에 포함된 소자들의 표면을 오염시킨다.
- [0007] 전자 소자 및 미세-전자-기계 시스템(MEMS)들을 제조하는데 사용되는 처리 챔버 내에 존재하는 처리 챔버 라이너 및 장치의 구성 요소들은 주로 알루미늄과 알루미늄 합금으로 구성된다. (챔버 내에 존재하는)처리 챔버 및 장치 구성 요소들의 표면들은 부식 환경으로부터 보호 등급을 제공하도록 주로 양극 산화처리된다. 그러나, 양극 산화처리된 층의 일체성은 알루미늄 또는 알루미늄 합금 내의 불순물에 의해 약화되어, 부식이 조기에 발생되기 시작하여 보호 코팅의 수명을 단축시킨다. 알루미늄 산화물의 플라즈마 저항 특성은 몇몇 다른 세라믹 재료에 비해서 분명하지 않다. 그 결과, 다양한 조성의 세라믹 코팅이 전술한 알루미늄 산화물 층 대신에 사용되었으며, 몇몇 예에서 알루미늄 합금 기관 상에 존재하는 양극 산화처리 층의 표면 위에 사용되어 하부 알루미늄 계 재료의 보호성을 개선했다.
- [0008] 이트륨 산화물은 반도체 장치의 제조에 사용되는 종류의 할로겐 함유 플라즈마에 노출되는 알루미늄 및 알루미늄 합금 표면의 보호에 대한 상당한 보증을 나타낸 세라믹 재료이다. 스프레이 코팅된 이트륨 산화물 코팅은 우수한 내식성을 제공하기 위해 고순도 알루미늄 합금 처리 챔버의 양극 산화처리된 표면 또는 처리 챔버의 구성 요소들의 표면 위에 도포된다(예를 들어, 전술한 선 등에게 허여된 미국 특허 제 6,777,873호).
- [0009] 챔버 벽 또는 라이너 및 장치 구성 요소의 기관 기저재는 세라믹 재료(Al_2O_3 , SiO_2 , AlN 등), 알루미늄, 스테인리스 스틸, 또는 다른 금속이나 금속 합금일 수 있다. 이들 중의 어느 하나는 기저재 위에 스프레이된 필름을 가질 수 있다. 상기 필름은 Y_2O_3 와 같은, 주기율표의 III-B 원소의 화합물로 제조될 수 있다. 상기 필름은 실질적으로 Al_2O_3 및 Y_2O_3 을 포함할 수 있다. 이트륨-알루미늄-가넷(garnet)(YAG)의 스프레이 필름도 설명되었다. 스프레이 필름 두께의 예는 예를 들어, 50 μm 내지 300 μm 범위이다.
- [0010] 부식 및 침식 저항성을 제공하기 위해 이트륨 산화물 함유 필름으로 스프레이 코팅된 알루미늄 및 알루미늄 합금에는 문제점들이 있다. 특히, 45 nm 및 32 nm의 기술적 노드(node)(뿐만 아니라 미래의 기술적 노드)에 대한 집적 회로(IC) 에칭에 있어서의 강력한 도전의 일부로서, IC 제조 공정 중에 생성되는 미립자 및 오염물에 의해 소자들에 대한 허용가능한 수율이 감소되었다.
- [0011] 특히 플라즈마가 환원성 플라즈마일 때, IC 구성 요소들에 대한 제조의 일부로서 플라즈마 처리 중에 생성되는 미립자와 오염물의 양을 감소시키고자 하는 요구가 반도체 산업에 있어왔다.

발명의 내용

- [0012] 미립자들은 고도의 부식성 플라즈마 환경에서의 반도체 소자 처리 중에 문제가 될 수 있음이 관찰되었다. 미립

자들은 반도체 소자의 수율에 영향을 준다. 실험적으로 생성된 데이터에 의해 반도체 처리 챔버 표면 및 챔버 내부에 존재하는 장치 구성 요소를 보호하기 위해 사용되는 세라믹 보호 코팅이 대량 미립자의 근원임이 밝혀졌다. 실험적으로 생성된 데이터에 의해, 세라믹 코팅된 장치의 사용 이전에 세라믹 코팅된 처리 챔버 라이너 또는 장치 구성 요소의 표면을 폴리싱함으로써 미립자 생성량이 감소될 수 있음이 밝혀졌다. 그럼에도 불구하고, 생성된 미립자의 양은 반도체 수율에 상당한 영향을 끼친다.

[0013] 미립자 생성 문제는 플라즈마 처리 챔버 내의 환경이 환원 분위기일 때 특히 악화된다. 다수의 플라즈마 처리 공정들은 다른 반응성 종들 중에서도 수소를 사용하며, 이러한 환원성 환경은 수소가 없을 때 관찰된 것에 비해서 미립자의 양이 증가되었다. 환원 분위기에서 보다 적은 미립자를 생성하는 개선된 보호 세라믹 코팅을 형성하고자 하는 본 발명의 실시예들로 귀결된 광범위한 발전 프로젝트가 수행되었다. 그 발전 프로그램은 이트륨 함유 세라믹을 기초로 한다. 이러한 이트륨 함유 세라믹에는 이트륨 산화물(Y_2O_3), $Y_2O_3-ZrO_2$ 고용체, YAG 및 YF_3 이외에도 특히, 기계적, 물리적 또는 전기적 특성을 제공하도록 설계된 더 독특한 세라믹 코팅 조성물이 포함된다.

[0014] 시편에 대한 현미경 사진을 위해 알루미늄 기관으로부터 절단되었으며, 이 알루미늄 기관은 본 기술 분야에 공지된 플라즈마 분사 코팅기술을 사용하여 도포되는 이트륨 산화물 코팅으로 피복되어 환원성 중 함유 플라즈마에 노출된 후 다공도 및 표면 거칠기에 있어서 상당한 증가를 나타냈다. 스프레이 코팅된 이트륨 산화물 표면의 다공도 및 표면 거칠기의 상당한 감소는 상기 코팅을 제공하기 위해 사용된 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되는 보다 작은 평균 입자 크기를 갖는 이트륨 산화물 분말을 사용함으로써 달성할 수 있음이 실험적으로 결정되었다. 본 발명의 실시예들은 기관을 스프레이 코팅하기 위해 보다 작은 평균 입자 크기를 갖는 Y_2O_3 , $Y_2O_3-ZrO_2$ 고용체, YAG, 및 YF_3 분말을 사용한다. 예를 들어, 본 발명 이전에 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되는 이트륨 산화물 분말에 대한 종래의 유효한 미립자 직경은 약 $25 \mu m$ 또는 그보다 컸다. 환원성 플라즈마에 대한 부식/침식 저항성의 예상치 못한 개선은 플라즈마 코팅 장치로 공급되는 미립자 유효 직경이 약 $22 \mu m$ 미만, 통상적으로 약 $15 \mu m$ 미만, 유효하게는 약 $15 \mu m$ 내지 약 $5 \mu m$ 범위일 때 달성되었다. $0.1 \mu m$ 이하의 덜 유효한 미립자 직경을 갖는 분말은 스프레이 코팅 시스템이 그와 같은 미립자들을 취급하도록 구성될 수 있는 몇몇 예에서 사용될 수 있다. 감소된 미립자 크기를 갖는 분말을 사용하여 스프레이 코팅된 기관들은 이트륨 함유 스프레이 코팅의 평균 다공도에 대응하는 예상치 못한 상당한 감소를 나타냈다. 이러한 평균 다공도에서의 감소는 알루미늄 합금 기관 표면 위에 증착된 Y_2O_3 , $Y_2O_3-ZrO_2$ 고용체, YAG, 및 YF_3 에 대한 코팅 실시예들에서 관찰되었다. 예를 들어, $200 \mu m$ 두께 코팅에 대해 $25 \mu m$ 또는 그보다 큰 이트륨 산화물을 위한 유효 분말 직경을 사용하는 종래의 스프레이 코팅 기술을 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅의 평균 다공도는 SEM 미세조직 이미지와 조합하여 이미지-프로 플러스(등록 상표) 버전 6.0 소프트웨어를 사용하여 측정했을 때 1.5% 초과 내지 약 4% 범위이다. 이는 플라즈마 스프레이 장치로 공급되는 평균 유효 분말 직경이 약 $22 \mu m$ 내지 약 $5 \mu m$ 범위에 있는 본 발명의 플라즈마 스프레이 코팅 실시예를 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅에 대해 1.5% 미만으로부터 약 0.15% 범위의 평균 다공도와 비교된다. 예로서, 약 0.47%의 평균 다공도를 갖는 이트륨 산화물 코팅은 $15 \mu m$ 유효 분말 직경을 사용하여 달성되었다. 또한, $25 \mu m$ 의 유효 직경 분말을 사용하여 제조된 이트륨 산화물의 평균 표면 거칠기는 레이저 스프레이 코팅 장치로 공급되는 $15 \mu m$ 직경 분말을 갖는 이트륨 산화물을 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅에 대한 단지 약 51.2 μ -인치 Ra($1.28 \mu m$ Ra)의 평균 표면 거칠기와 비교하여, 약 200 μ -인치 Ra($1.28 \mu m$ Ra)였다. 일반적으로 본 발명의 실시예에서, 평균 표면 거칠기는 약 3 μm Ra 내지 약 0.6 μm Ra 범위일 수 있다.

[0015] 전술한 $200 \mu m$ 두께의 이트륨 산화물 코팅과 관련하여, 이후에 설명되는 표준 HCl 버블 테스트를 사용하여, $25 \mu m$ 유효 직경을 갖는 이트륨 산화물 분말을 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅이 약 7.5 내지 8 시간 동안 수행된 반면에, $15 \mu m$ (또는 그보다 작은) 직경 분말을 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅은 10 시간을 초과하는 시간 주기 동안 수행되었다. 또한, $25 \mu m$ 직경 분말을 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅에 대한 파괴 전압(V_{BD})은 750 V/mil인 반면에, $15 \mu m$ 직경 분말을 사용하여 제조된 이트륨 산화물 코팅에 대한 파괴 전압은 적어도 875 V/mil였다.

[0016] 본 기술 분야의 당업자 중의 누군가는 이트륨 함유 코팅의 스프레이 코팅을 위해 산업 분야에서 공통으로 사용되는 플라즈마 스프레이 코팅 장치 중의 하나를 선택할 수 있으며 최소 실험으로도 유사한 상대 결과를 얻을 수 있다.

[0017] 보다 작은 유효 직경을 갖는 이트륨 함유 분말의 사용은 증착된 코팅의 두께 당 더 많은 소모 분말을 갖는 덜

효과적인 기관 코팅을 제공한다. 이트륨 함유 분말이 고가이므로, 스프레이 코팅을 위한 보다 작은 직경을 갖는 이트륨 함유 분말의 사용을 발전시키기 위한 더 이상의 노력은 없었다. 본 발명의 실시예들에 따라, 유효 분말 직경이 약 22 μm 내지 약 0.1 μm 범위일 때 제조된 코팅의 성능면에서의 예상치 못한 상대적인 장점은 보다 작은 유효 분말 직경의 사용에 따른 적정량보다 더 많았다. 예를 들어, 300 μm 또는 그 미만의 두께를 갖는 스프레이 코팅은 전술한 방식으로 이미지-프로 플러스(등록 상표) 소프트웨어를 사용하여 측정했을 때 약 0.15 % 내지 약 1.5 % 범위의 특성을 나타냈다. 본 발명의 실시예에 따라, 보다 작은 유효 직경 분말을 사용하는 개선된 스프레이 코팅 기술을 사용하여 제조된 스프레이-코팅된 이트륨 산화물 처리 구성 요소는 환원 플라즈마 내에서 침식 저항이 훨씬 더 컸으며 고체 이트륨 산화물 구성 요소보다 더 적은 미립자를 생성했음을 실험적으로 생성된 데이터로부터 알 수 있다. 이는 고체 이트륨 산화물 구성 요소가 미립자 형성의 원인인 입자간 유리 질 상을 생성하는 소결 첨가제의 사용을 필요로 한다는 사실에 인한 것으로 추정된다.

[0018] 환원성 플라즈마에서 이트륨 산화물 코팅의 성능을 개선하고자 하는 것이지만, 이트륨 산화물 표면의 침식 메카니즘은 이트륨 수산화물[Y(OH)₃]의 형성을 통한 것임이 발견되었다. 수소 또는 수소와 산소의 반응성 플라즈마 종들이 존재하면, Y(OH)₃ 화합물이 형성된다. 수소, 불소, 및 산소의 반응성 플라즈마 종들이 존재하면, Y(OH)₃ 화합물이 형성되며 또한 YF₃ 화합물도 형성되는데, 이 YF₃ 형성물은 열역학적 고려에 기초하여 우선적으로 형성된다.

[0019] 이트륨 산화물 표면 상에 환원 분위기에서 형성된 Y(OH)₃는 미립자가 생성되는 주요 이유이다. 일단 이러한 발견이 이루어지면, 형성된 미립자의 양을 감소시키는데 사용될 수 있는 본 발명의 실시예에 따른 여러 예시적인 방법들이 있음을 추가의 실험으로 알아냈다. 즉, 1) 계속해서 이트륨 산화물 코팅을 사용하지만, 환원성 종들에 의해 보다 늦은 속도로 침식되는 보다 조밀하고 보다 부드러운 Y₂O₃-ZrO₂ 플라즈마를 생성하는 방법이다. 이는 약 22 μm 내지 약 0.1 μm 범위로 스프레이-코팅을 형성하기 위한 유효 미립자 직경 크기를 감소시킴으로써 달성된다. 2) YAG(Y₃Al₅O₁₂ 형태로 일반적으로 사용되는 이트륨 알루미늄 가닛), 또는 Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, 또는 YF₃ 조성물(또는 이들의 조합물)을 플라즈마 스프레이-코팅 장치로 대체하여 YAG, 또는 Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, 또는 YF₃(또는 이들의 조합물) 코팅을 형성하는 것이다. 이들 재료는 Y(OH)₃의 형성을 각각 감소 또는 방지한다. 3) YAG, 또는 Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, 또는 YF₃(또는 이들의 조합물) 재료를 Y₂O₃로 교체하고 플라즈마 스프레이 코팅 장치에 대한 YAG, 또는 Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, 또는 YF₃(또는 이들의 조합물) 유효 직경을 약 22 μm 내지 약 0.1 μm 범위로 감소시키는 방법이다. 특히, 약 15 μm 내지 약 5 μm 범위의 분말 직경이 사용된다. 5 μm 내지 400 μm 범위의 코팅 두께가 생성되었다. 더 일반적으로, 약 25 μm 내지 약 300 μm 범위의 코팅 두께가 사용된다.

[0020] 달성된 본 발명의 예시적인 실시예들이 명확해지고 더 상세히 이해될 수 있는 방식으로 전술한 특정 설명을 참조하고 예시적인 실시예들에 대한 상세한 설명을 참조하여 출원인은 설명을 위한 도면들을 제공한다. 도면들은 단지 본 발명을 이해를 위해 제공된 것이며 어떤 공지의 공정 및 장치들은 설명의 요지에 대한 발명의 성격을 가리는 것을 피하기 위해 본 발명에서 설명하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 코팅을 적용하는데 사용될 수 있는 본 기술 분야에서 공지된 종류인 일종의 플라즈마 스프레이 시스템의 개략적인 횡단면도(100)이며,

도 2a 내지 도 2c는 각각, 300배, 1000배, 및 5000배의 공지된 애스-코팅된(as-coated) 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 비교 현미경 사진(200,210,220)이며,

도 2d, 도 2e, 및 도 2f는 환원성 화학 플라즈마에 노출된 후 도 2a 내지 도 2c에 도시된 애스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 현미경 사진(230,240,250)으로서, 도 2d는 300배, 도 2e는 1000배, 및 도 2f는 5000배 사진이며,

도 3a 내지 도 3c는 각각, 300배, 1000배, 및 5000배의 램(rapped)(폴리싱) 및 애스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 현미경 사진(300,310,320)이며,

도 3d, 도 3e, 및 도 3f는 환원성 화학 플라즈마에 노출된 후 도 3a 내지 도 3c에 도시된 램(폴리싱)된 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 현미경 사진(330,340,350)으로서, 도 3d는 300배, 도 3e는 1000배, 및 도

3f는 5000배 현미경사진이며,

도 4a는 본 발명 이전의 이용가능한 기술을 사용하여 생성된 애스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면을 따라 중심선(410)으로부터 마이크론 단위의 표면 거칠기의 범위를 나타내는 그래프(400)를 도시하는 비교 예이며,

도 4b는 본 발명에 따른 실시예의 기술을 사용하여 생성된 표면을 따라 중심선(430)으로부터 마이크론 단위의 표면 거칠기의 범위를 나타내는 그래프(420)이며,

도 5a 및 도 5b는 각각, 200배 및 1000배의 본 발명 이전의 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 조직을 위에서 본 비교 현미경사진(510,520)이며,

도 5c 및 도 5d는 각각, 200배 및 1000배의 본 발명의 실시예에 따른 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 조직을 위에서 본 현미경사진(530,540)이며,

도 6a는 알루미늄 합금 기관(602)의 표면 위에 증착된 이트륨 산화물 코팅(606)을 갖는 알루미늄 합금 기관(602)을 횡단면에서 본 현미경사진(600)으로서, 200배의 본 발명 이전의 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 이러한 구조의 특징을 도시하는 비교 현미경사진이며,

도 6b는 알루미늄 합금 기관(612)의 표면(614) 위에 증착된 이트륨 산화물 코팅(616)을 갖는 알루미늄 합금 기관(612)을 횡단면에서 본 현미경사진(610)으로서, 200배의 본 발명에 따른 실시예인 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 이러한 구조의 특징을 도시하는 현미경사진이며,

도 7a는 종래의 스프레이 코팅 기술을 사용하여 도포된 (알루미늄 합금 기관 위의)플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅용 부식물을 이트륨 산화물(706)의 벌크 기관용 부식물 및 본 발명의 실시예를 사용하여 도포된 (알루미늄 합금 기관 위의)플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅용 부식물과 비교하는 블록 다이어그램이며, 여기서 이들 테스트 시편 기관 각각은 환원 중을 함유하는 등가한 플라즈마에 노출되었으며,

도 7b는 일련의 벌크, 소결 재료들에 대한 부식물을 비교하는 블록 다이어그램(720)이며, 여기서 이들 테스트 시편 기관 각각은 환원 중을 함유하는 등가한 플라즈마에 노출되었으며,

도 8은 부식물이 도 7b에 제시되어 있는 다양한 벌크 재료들에 대한 비교 결과를 요약한 테이블(800)이며,

도 9는 테이블(800)에 요약된 대부분의 재료들을 나타내는 상태도(900)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 상세한 설명에 앞서, 상세한 설명 및 특허청구범위에 사용된 바와 같은, 단수 형태의 관사들은 달리 명확히 언급하지 않는 한 복수의 관련 내용을 포함한다는 것에 주의해야 한다.
- [0023] 용어 "약"이 본 발명에 사용된 경우에, 이 용어는 제시된 그 수치의 ±10% 이내에 있음을 의미하는 것이다.
- [0024] 이해를 촉진시키기 위해, 도면에서 공통인 등가한 구성 요소를 지칭하는데 가능한 한 등가한 참조 부호가 사용되었다. 일 실시예의 구성 요소와 특징들은 추가의 언급 없이도 다른 실시예와 유리하게 결합될 수 있다고 이해해야 한다. 첨부 도면들은 실시예를 이해하는데 특히 도움을 줄 수 있는, 단지 본 발명의 예시적인 실시예만을 도시한 것으로 이해해야 한다. 모든 실시예들을 이해하는데 도면이 필요로 하지 않으므로, 도면들은 본 발명의 범주를 한정하는 것으로 이해해서는 안 되며 다른 균등한 유효한 실시예들이 있을 수 있다고 이해해야 한다.
- [0025] 전술한 바와 같이, 미립자들은 고 부식 환경에서의 반도체 소자 처리 중에 문제가 됨이 관찰되었다. 실험적으로 생성된 데이터에 의해 챔버 내 다양한 반도체 장치 처리 표면을 보호하는데 사용되는 세라믹 보호 코팅이 미립자의 대량 공급원이라는 것을 밝혀냈다. 또한, 부식물을 다양한 반도체 처리 플라즈마에 대해 비교했을 때, 플라즈마가 환원 중, 특히 수소를 포함하는 환원성 플라즈마였을 때, 미립자의 생성이 증가한다는 것이 분명해졌다.
- [0026] 제조 공정 당 반도체 소자의 수율은 소자의 크기가 더 작아짐에 따라 그리고 반도체 기관 표면 상의 미립자의 존재가 반도체 소자의 기능과 관련하여 더욱 중요해짐에 따라 감소되었다. 반도체 처리 장치 표면을 보호하는데 사용된 코팅에 의한 미립자 생성을 감소시키기 위한 프로그램이 시작되었다.
- [0027] 발전된 프로그램은 이트륨 함유 세라믹을 기초로 했다. 이들 이트륨 함유 세라믹에는 특별한 기계적 전기적 특

성들을 제공하도록 설계된 더욱 특이한 다른 이트륨 함유 세라믹 재료 이외에도, 이트륨 산화물, Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, YAG, 및 YF₃가 포함된다.

[0028] 도 1은 본 발명의 코팅을 적용하는데 유용한 플라즈마 스프레이 시스템의 한 형태를 개략적으로 도시하는 횡단면도(100)이다. 도 1에 도시한 특정 장치는 일본 도쿄 소재의 에어로플라즈마 가부시키 가이샤로부터 이용 가능한 APS 7000 시리즈 에어로플라즈마 스프레이 시스템이다. 상기 장치(100)는 다음과 같은 구성 요소, 즉 제 1 DC 주 전극(102), 제 1 보조 전극(104), 제 1 아르곤 소오스(106), 제 1 공기 소오스(108), 스프레이 재료 전력 공급원(110), 캐소드 토치(112), 가속기 노즐(114), 플라즈마 아크(116), 제 2 DC 주 전극(118), 제 2 보조 전극(120), 애노드 토치(122), 스프레이 베이스 재료 소오스(124), 제 2 아르곤 소오스(126), 제 2 공기 소오스(플라즈마 트리밍)(128;128A,128B)), 스프레이 필름(130), 플라즈마 제트(132), 용융 분말 소오스(134), 제 3 아르곤 소오스(136), 및 트윈 애노드 알파 토치(138)를 포함한다.

[0029] 트윈 애노드 알파 토치(138)는 두 개의 애노드 토치로 구성되어서, 각각의 애노드 토치가 열 부하의 반을 부담한다. 트윈 애노드 알파 토치(138)를 사용하여, 상당히 낮은 전류로 고전압을 얻을 수 있으므로, 각각의 토치에 대한 열 부하가 낮아질 것이다. 토치들의 각각의 노즐과 전극은 별도로 수냉되며, 아크 시작점과 끝점이 불활성 가스에 의해 보호되어서, 200 시간 또는 그보다 많은 시간 동안 안정한 작동(200)이 보장되며, 소모 부품에 대한 수명이 연장되어 보수 유지 비용이 감소된다.

[0030] 안정한 고온 아크가 캐소드 토치(112)와 애노드 토치(122) 사이에 형성되며, 스프레이 재료가 아크로 직접 공급될 수 있다. 스프레이 재료가 고온 아크 칼럼에 의해 완전히 용융된다. 아크 시작점과 끝점은 불활성 가스에 의해 보호되어서, 공기 또는 산소가 가속기 노즐(114)을 통해 도입되는 플라즈마 가스용으로 사용될 수 있다.

[0031] 플라즈마 트리밍 기능(128)이 트윈 애노드 알파에 대해 사용된다. 플라즈마 트리밍은 스프레이 재료의 용융에 기여하지 못하는 플라즈마 제트의 열을 트리밍하여 가능한 한 짧은 거리로 스프레이하도록 기관 재료와 필름 상의 열 부하를 감소시킨다.

[0032] 도 1에 한 종류의 플라즈마 스프레이 코팅 장치가 도시되었지만, 본 기술 분야의 당업자들은 본 발명을 수행하는데 다른 종류의 코팅 장치도 사용될 수 있다고 인정할 것이다. 본 발명에서 계속해서 제시되는 정보에 대한 이해로, 플라즈마 스프레이 코팅 및 화염 스프레이 코팅 분야의 당업자들은 최소 실험만으로도 다양한 코팅 증착 장비를 사용하여 본 발명을 수행할 수 있다.

[0033] 도 2a, 도 2b 및 도 2c는 본 발명의 선행 기술을 사용하여 증착된 약 200 μm 두께를 갖는 애스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 상부면에 대한 비교 현미경사진(200,210,220)을 나타낸다. 상기 현미경사진들은 각각, 300배, 1000배, 및 5000배 사진이다. 직접 미립자를 형성할 수 있는 벗겨지기 쉬운 표면 조직은 상기 배율에서 모두 명확히 나타나, 특히 5000 배율에서 특히 명확하다.

[0034] 도 2d, 도 2e 및 도 2f는 환원성 화학물 플라즈마에 노출된 후 도 2a 내지 도 2c에 도시된 애스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 현미경사진(230,240,250)을 나타낸다. 도 2d는 300배, 도 2e는 1000배, 그리고 도 2f는 5000배 사진이다. 미국 캘리포니아 산타 클라라 소재의 어플라이드 머티리얼즈 인코포레이티드로부터 이용 가능한 종류의 300 mm eMax(등록상표) CT+ 챔버에서의 도 2, 도 3 및 도 7b의 데이터에 대한 환원 플라즈마 레시피를 표 1에 나타냈다. 평가된 테스트 시편 기관이 웨이퍼 위에 위치된 후에 처리 챔버 내의 ESC 위치에 놓여졌다. 도 2a, 도 2b 및 도 2c에 도시된 대량의 벗겨지기 쉬운 조직이 환원 플라즈마에 노출 중에 제거되었다. 제거된 재료는 환원성 화학물 플라즈마를 사용하여 처리된 소자를 포함하는 반도체 구조물의 표면 상에 나타나는 미립자일 것이다.

표 1

[0035]

단계	Ar	H ₂	CH ₂ F ₂	O ₂	CF ₄	CHF ₃	CO	N ₂	압력	RF H	RF L	RF S	B fld
	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	mTorr	W	W	W	G
1회				14	150	50			200				
B/S				14	150	50			200	300	300		
펌프	800								FO*				
CHMO		250						200	30	750		500	

2회				26	100	100			50				
ME				26	100	100			50	700	300		
3회			40	28		50	200		250				
OE			40	28		50	200		250	1000			
4회				2020					250				50
ICC HP				2020					250			2500	50
ICC LP				2020					50			2500	50
펌프 세정	1500								FO*				

[0036]

* 완전 개방

[0037]

전술한 처리 레시피에 노출되는 동안 기판 온도는 약 25°C였다.

[0038]

도시된 도 2c와 도 2f를 비교함으로써 플라즈마에 노출 중에 이트륨 산화물 코팅 표면으로부터 벗겨지기 쉬운 조직이 제거되었음을 쉽게 알 수 있다. 이는 처리된 반도체 소자 표면 상에서 발견되는 미립자의 화학 조성과 관련하여 벌크 미립자들이 이트륨 산화물 코팅으로부터 생성되었음을 확인되었다.

[0039]

코팅 두께의 깊이가 증가함에 따른 스프레이 코팅 이트륨 산화물 층의 실험에 따른 연구에 의해 이트륨 산화물의 전체 결정질 조직과 이트륨 산화물 코팅의 다공도가 코팅 두께에 걸쳐 상당히 일정하다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 도시된 도 2a 내지 도 2c를 도 2d 내지 도 2f와 비교함으로써, 반도체 소자를 제조하기 위한 반도체 코팅 장치를 사용하기 이전에 에스-코팅 장치의 벗겨지기 쉬운 상부 표면을 제거하는 것에 의해 신규한 코팅 장치가 처리 챔버 내측으로 도입될 때인 초기의 심각한 미립자 생성 시기를 피하는 것이 가능하다.

[0040]

벗겨지기 쉬운 상부 표면은 도 2d 내지 도 2f를 참조하여 설명한 극도의 환원성 플라즈마에 노출함으로써 제거될 수 있다. 그러나, 이는 플라즈마에 대략 50시간의 노출을 필요로 함으로써 실용적이지 못하다. 대신에, 이트륨 산화물 플라즈마 스프레이 코팅 장치의 표면이 세라믹 재료의 폴리싱을 위한 기술 분야에서 일반적으로 공지된 랩핑(lapping) 기술을 사용하여 폴리싱되었다. 도 3a 내지 도 3c는 각각, 300배, 1000배 및 5000배의 래핑되고(폴리싱되고) 에스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 현미경사진(300,310,320)이다. 벗겨지기 쉬운 재료가 코팅의 상부 표면으로부터 제거되었음을 쉽게 알 수 있다.

[0041]

도 3d 내지 도 3f는 도 3a 내지 도 3c에 도시된 랩핑된(폴리싱된) 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면에 대한 현미경사진(330,340,350)이다. 도 3d는 300배이며, 도 3e는 1000배이며, 도 3f는 5000배이다. 환원성 플라즈마는 표 1에 나타난 방법으로 생성되었다. 노출 시간은 50 시간이었다. 벗겨지기 쉬운 조직이 도시된 도 3c를 도 3f와 비교함으로써 노출 중에 이트륨 산화물 코팅 표면으로부터 제거됨을 쉽게 알 수 있다. 그러나, 도 3f로부터 알 수 있는 바와 같이, 부식 환경에서 처리 시간에 걸쳐 노출된 코팅 표면은 (이트륨 산화물의 보호 층에 대해 점진적인 부식이 발생하기 때문에)코팅 표면 내의 크랙과 스프레이 코팅된 세라믹 재료의 전반적인 입계 조직으로 인해 미립자 형성에 아주 상당히 민감하다. 조밀하고 기공이 감소된 보다 조직 및 부드럽고 조밀한 코팅 표면을 제공하기 위한 스프레이 코팅된 이트륨 산화물의 추가 개선은 미립자 생성의 감소에 도움이 될 것이다.

[0042]

본 발명의 다른 실시예는 환원성 플라즈마에 의한 침식에 덜 민감한 더욱 조밀한 스프레이 코팅을 얻기 위한 스프레이 코팅 기술의 개선에 관한 것이다. 플라즈마 스프레이 코팅 공정의 다양한 변수들이 실험된 상당한 실험 이후에, 알루미늄 합금 기판에 코팅을 도포하는데 사용되었던 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되는 보다 작은 크기의 이트륨 산화물 분말의 사용에 의해 스프레이 코팅된 이트륨 산화물 표면의 다공도와 표면 거칠기에 있어서 예상치 못한 상당한 감소가 달성되었다.

[0043]

예를 들어, 본 발명 이전의 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되었던 이트륨 산화물 분말의 종래의 평균적인 유효 입자 직경은 25 μm 이상이였다. 실험적 데이터에 의해 이러한 평균 분말 직경의 약 22 μm 또는 그 미만, 통상적으로 약 15 μm 내지 약 0.1 μm으로의 감소는 알루미늄 합금 기판 표면 상에 생성된 이트륨 산화물 코팅의 다공도를 상당히 감소시켰음을 알 수 있다.

[0044]

아래의 표 2는 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 물리적 특징들의 개선을 나타내는데, 이러한 특징들의

개선은 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되는 이트륨 산화물 분말의 크기를 전술한 방법으로 변경시킨 본 발명의 실시예들을 사용하여 달성되었다.

표 2

[0045]

코팅 증착기술	코팅 두께		코팅 표면 거칠기(Ra)		파괴 전압	HCl 버블 테스트*	다공도**	경도***
	(mil)	(μm)	μ -인치	μm	V/mil	붕괴 시간	%	GPa
선행 기술	8	200	200	5.0	750	7.5 - 8	1.5 - 4	≤ 4
본 발명 실시예	8	200	51.2	1.28	875	$\gg 10$	$\ll 1.5 - 0.15$	4.1

[0046]

*버블 테스트는 반도체 기술에서 일반적으로 공지된 어플라이드 머티리얼즈 기술 편람, 파트 번호 0250-39691로 수행되었다. 현재, 이 실험의 실패 기준은 연속 기준으로 초 당 4 수소 기포의 출현이다.

[0047]

**이트륨 산화물 코팅의 체적 다공도는 코팅의 표면에 대한 현미경사진에 적용된 (미국 메릴랜드 베데스다 소재의 미디어 사이버네틱스로부터 이용가능한) 이미지-프로 플러스, 버전 6.0을 사용하여 측정되었다.

[0048]

***경도는 비커스 경도(Hv) 실험을 사용하여 측정되었으며, Hv 값은 ASTM E92-82에 기초하여 계산되었다.

[0049]

표 2에서 설명한 바와 같이, 200 μm 두께의 코팅에 대해 종래의 25 μm 직경의 이트륨 산화물 분말을 사용하여 생성된 이트륨 산화물 코팅의 평균 다공도는 약 1.5 % 내지 약 4 % 범위인 반면에, 크기가 감소된 동등한 직경 크기의 이트륨 산화물 분말을 사용하여 생성된 이트륨 산화물 코팅의 평균 다공도는 약 1.5% 미만으로부터 약 0.15%로 감소되었다. 예로서, 15 μm 의 동등한 직경의 분말은 약 0.47%의 다공도를 갖는 코팅을 생성했다. 이와 같은 다공도의 감소는 환원 중을 함유하는 플라즈마의 침식 용이성을 나타내는 지표로서 특히 중요하다. 또한, 종래의 25 μm 직경의 분말을 사용하여 생성된 이트륨 산화물의 평균 표면 거칠기(Ra)는 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되는 크기가 감소된 15 μm 직경의 이트륨 산화물 분말을 사용하여 생성된 이트륨 산화물 코팅에 대한 단지 51.2 μ -인치 Ra(1.28 μm Ra)의 평균 표면 거칠기와 비교하여 약 200 μ -인치 Ra(5.0 μm Ra)였다. 표준 HCl 버블 테스트를 사용하여, 종래의 25 μm 동등한 직경 분말을 사용하여 생성된 200 μm 두께의 이트륨 산화물에 대해 약 7.5 내지 8 시간 동안 수행된 반면에, 크기가 감소된 15 μm 직경 분말을 사용하여 생성된 200 μm 두께의 이트륨 산화물 코팅은 10 시간을 초과하는 시간 주기 동안 수행되었다. 또한, 종래의 25 μm 동등한 직경 분말을 사용하여 생성된 상기 이트륨 산화물에 대한 파괴 전압(V_{BD})은 단지 750 V/mil인 반면에, 크기가 감소된 15 μm 직경 분말을 사용하여 생성된 상기 이트륨 산화물 코팅에 대한 파괴 전압은 875 V/mil였다. 본 기술 분야의 당업자들은 이트륨 함유 코팅의 스프레이 코팅을 위해 산업 분야에 일반적으로 사용되는 임의의 장치를 사용할 수 있으며 최소 실험으로 유사한 상대적인 결과를 얻을 수 있다.

[0050]

도 4a는 본 발명 이전에 이용가능한 기술을 사용하여 생성된 에스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면을 따라 중심선(410)으로부터 μ 단위의 표면 거칠기 범위를 나타내는 그래프(400)이다. 표면을 따른 이동 거리는 축선(402) 상의 밀리미터 단위로 나타낸 반면에, 중심선 아래의 깊이 또는 중심선 위의 높이는 축선(404) 상에 μ 단위 범위로 나타냈다. 상기 범위의 중심선으로부터의 표면 거리는 약 + 23 μ 내지 약 - 17 μ 범위였다.

[0051]

도 4b는 에스-코팅된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 표면을 따른 중심선(430)으로부터 표면 거칠기의 범위를 μ 단위로 나타낸 그래프(420)이다. 플라즈마 스프레이 코팅은 감소된 유효 직경의 분말이 플라즈마 스프레이 장치로 공급되는 본 발명의 실시예를 사용하여 제조되었다. 표면을 따라 이동된 거리는 축선(422) 상에 밀리미터 단위로 나타낸 반면에, 상기 범위의 중심선 아래 깊이 또는 중심선 위의 높이는 축선(424) 상에 μ 단위로 나타냈다. 중심선으로부터의 표면 거리는 약 + 6 μ 내지 약 - 4.5 μ 범위였다. 높이 및 깊이의 표면 편차 범위에서의 이러한 상당한 변동은 부식성 환원 플라즈마에 노출된 보호 코팅의 표면적을 실질적으로 감소시킨다.

[0052]

도 5a 및 도 5b는 각각, 200배 및 1000배의 본 발명 이전의 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 조직을 위에서 본 비교 현미경 사진(510, 520)이다. 도 5c 및 도 5d는 감소

된 유효 직경의 분말이 플라즈마 스프레이 장치로 공급되는 본 발명의 실시예를 사용하여 준비된 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅의 조직을 위에서 본 현미경 사진(530,540)이다. 도 5c 및 도 5d는 각각 200배 및 1000배 사진이다. 도 5a 및 도 5b를 도 5c 및 도 5d와의 비교로 플라즈마에 의해 침식된 표면적이 감소되었음을 알 수 있다. 도 5a 및 도 5b의 표면 조직은 환원성 플라즈마에 의해 (도 5c 및 도 5d의 표면 조직에 비해) 더욱 침식되기 쉽다는 것을 나타내는데, 이는 표면의 높이 및 깊이에 있어서 수직 변동에 의해 2차원 방향으로의 노출 증가뿐만 아니라, 코팅 표면 위로 연장하는 구형 구조물로 인한 표면적의 증가에 의한 것이다.

[0053] 도 6a는 알루미늄 합금 기관(602)의 표면(604) 위에 증착된 이트륨 산화물 코팅(606)을 갖는 알루미늄 합금 기관(602)의 횡단면도를 나타내는 비교 현미경사진(600)이다. 이러한 비교 현미경 사진은 약 200 μm 두께를 갖는 이트륨 산화물 코팅을 생성하기 위해, 본 발명 이전의 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 구조물의 특징들을 나타낸다. 현미경 사진의 배율은 200배이다. 상기 실험 시편의 알루미늄 합금 기관(602)은 현미경사진(600)의 기저부에 나타나 있다. 알루미늄 합금의 표면(604)의 거칠기는 명확히 한정되어 있다. 스프레이 코팅된 이트륨 산화물(606)의 전체 다공도도 종래의 25 μm 의 평균 유효 직경의 이트륨 산화물 분말이 플라즈마 스프레이 코팅 장치로 공급되는 종래 기술의 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 준비된 코팅의 표면(608) 거칠기와 같이, 식별가능하다.

[0054] 도 6b는 감소된 유효 직경 분말의 이트륨 산화물이 플라즈마 스프레이어로 공급될 때 달성되는 플라즈마 스프레이 코팅된 이트륨 산화물 코팅에서의 개선을 나타내는 현미경사진(610)이다. 도 6b는 알루미늄 합금 기관의 표면(614) 위에 증착된 이트륨 산화물 코팅(616)을 갖는 알루미늄 합금 기관(612)의 횡단면도이다. 또한, 그 배율은 200배이다. 실험 시편의 알루미늄 합금 기관(612)은 현미경사진(61)의 기저부에 도시되어 있다. 알루미늄 합금의 표면(614)의 거칠기도 명확히 한정되어 있으며, 도 6a에 도시된 것과 유사하다. 스프레이 코팅된 이트륨 산화물(616)의 전체 다공도는 도 6a에 도시된 종래 기술의 공정을 사용하여 준비된 코팅에 대한 것보다 상당히 작아졌다. 본 발명의 실시예를 사용하여 준비된 코팅의 표면(618) 거칠기는 종래 기술의 플라즈마 스프레이 기술을 사용하여 생성된 것보다 훨씬 더 부드럽다. 현미경사진(600,610)은 표 2에 포함된 데이터를 추가로 지지한다.

[0055] 도 7a는 다양한 이트륨 산화물 함유 기관들에 대한 부식률을 비교하는 블록 다이어그램(700)이다. 각각의 이트륨 산화물 함유 기관에 대한 부식률은 블록 다이어그램(700)의 축선(702)에 μm /시간의 단위로 도시되어 있다. 블록(704)은 25 μm 또는 그보다 큰 평균 유효 입자 직경을 갖는 사용된 이트륨 산화물 미립자들이 플라즈마 스프레이 장치로 공급되는 선행 스프레이 코팅 방법을 사용하여 (알루미늄 합금 기관 위에)도포되는 플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅에 대한 부식률을 나타낸다. 블록(706)은 이트륨 산화물(706)의 (본 기술분야에서 이미 공지된 종류의)별크 시편 기관에 대한 부식률을 나타낸다. 블록(708)은 (알루미늄 기관 위에)플라즈마 스프레이 이트륨 산화물 코팅에 대한 부식을 나타내며, 여기서 플라즈마 스프레이 장치로 공급되는 감소된 분말 입자크기의 이트륨 산화물을 사용하는 본 발명의 실시예를 사용하여 이트륨 산화물 코팅이 도포되었다. 각각의 실험 기관은 환원성 증을 함유하는 등가한 플라즈마에 노출되었다. 도 7a에 도시된 데이터를 생성하는데 사용된 플라즈마 처리 레시피가 아래의 표 3에 제시되어 있다. 처리 중의 평균 온도는 처리 단계에 따라 약 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 90 $^{\circ}\text{C}$ 범위이다. 플라즈마에 대한 노출 시간 주기는 87 시간이었다. 플라즈마 스프레이 장치로 공급되는 감소된 분말 크기의 이트륨 산화물을 사용하여 생성된 종류의 스프레이 코팅된 이트륨 산화물 처리 성분이 고체 이트륨 산화물 성분보다 더 적은 미립자를 생성했다고 판단했다. 이는 고체 이트륨 산화물 성분이 소결 첨가제 사용을 필요하다는 사실에 기인한다고 생각된다. 입계 유리질 상을 생성하는 소결 첨가제의 사용은 미립자 형성의 근원이다.

표 3

[0056]

단계	Ar	N ₂	CH ₂ F ₂	O ₂	CF ₄	CHF ₃	바이어스 전력	소오스 전력	압력	NSTU*	CSTU 인/아웃**	He 인/아웃***
	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	SCCM	w	w	mTorr	비율	Amp	SCCM
BARC					150	30	1000		300	1.3	2/0	10-10
TRANS		400					100	100	220	1.35	14/0	10-10
ORG		400					400	1200	220	1.35	14/0	10-10
TRANS					175	15	100	100	150	3	10/-2	10-10

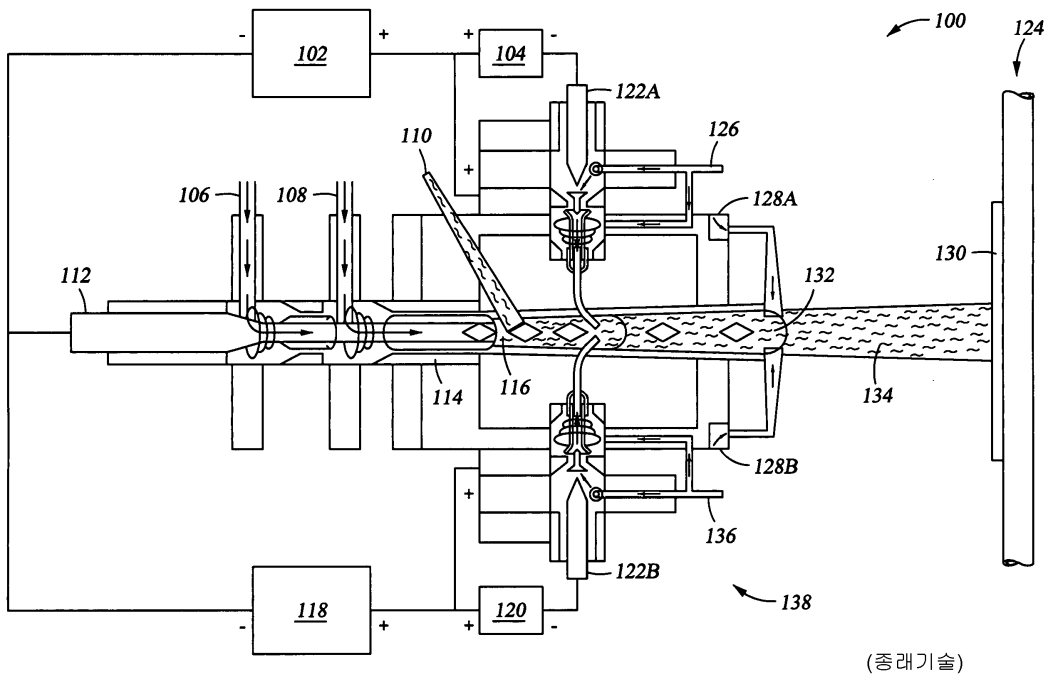
ME					175	15	500	1500	150	3	10/-2	10-10
TRANS	500			500			100	100	10	1.35	10/0	20-20
PET				500			200	1000	10	1.35	10/0	20-20

- [0057] *NSTU : 중립 시편 튜닝 유닛(비율).
- [0058] **CSTU : 변경 시편 튜닝 유닛(암페어).
- [0059] ***기관 지지 플랫폼으로, 지지 플랫폼 표면에서 내측 유체 순환 링으로 그리고 외측 유체 순환 링으로 헬륨 냉각제가 공급됨.

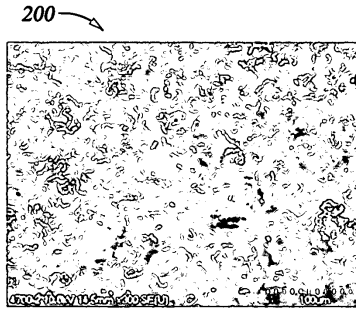
- [0060] 도 7b는 각각 다른 화학 조성을 갖는 일련의 벌크 재료에 대한 부식률을 비교하는 블록 다이어그램(720)이다. 이들 실험 시편 각각은 300 mm eMax CT+ 처리 챔버 내에서 표 1에 제시한 레시피에 따라 환원성 시편을 함유하는 등가한 플라즈마에 노출되었다. YAG 벌크 재료에 대한 실험의 수행으로 내식성을 개선하는 방법으로서 환원성 플라즈마로 $Y(OH)_3$ 의 형성을 방지하는 것에 관한 이론을 확인했다. 블록(724)은 HF01 기관을 나타내며, 블록(726)은 NB04 기관을 나타내며, 블록(728)은 Y-ZrO₂ 기관을 나타내며, 블록(730)은 NB01 기관을 나타내며, 블록(732)는 HPM 기관을 나타내며, 블록(734)는 YA3070 기관을 나타내며, 블록(736)은 Y₂O₃ 기관을 나타내며, 블록(738)은 YZ20을 나타내며, 블록(740)은 YAG 기관을 나타낸다. 블록(736,738,740)은 이것들이 각각 Y₂O₃, 20 원자%의 ZrO₂를 함유하는 Y₂O₃-ZrO₂, 및 YAG를 위한 벌크 기관을 대표하기 때문에 가장 흥미롭다. 이들 3 개의 재료는 본 발명의 실시예들 중 하나에 따라 플라즈마 스프레이 코팅에 적용될 때 환원성 플라즈마에 대한 특별한 저항력을 나타낸다.
- [0061] 도 8은 도 7b에 부식률을 나타낸 다양한 벌크 재료의 다양한 출발 분말에 대한 화학 조성들을 요약한 표(800)이다.
- [0062] 도 9는 재료가 표(800)에 요약되어 있는, 출발 분말의 화학 조성 및 형성된 최종 재료 내의 상들을 도시하는 상태도(900)이다.
- [0063] 이트륨 산화물 코팅의 성능을 개선하기 위한 작업 중에, 이트륨 산화물 표면에 대한 침식 메커니즘이 이트륨 산화물[Y(OH)₃]의 형성을 통해 발견되었다. 수소와 산소의 반응성 플라즈마 종이 존재하면, Y(OH)₃ 화합물이 형성된다. 수소, 불소 및 산소의 플라즈마 종이 존재하면, Y(OH)₃ 화합물이 형성된다. 이론적으로, 다양한 화합물에 대한 열역학적 데이터(깁스의 형성 자유 에너지)를 검토함으로써, Y(OH)₃ 화합물이 형성될 가능성을 결정할 수 있다. 실험에 있어서, Y(OH)₃ 화합물의 형성을 검출하는데 고 해상도 XPS가 사용되었다. 일반적으로 Y₃Al₅O₁₂ 형태인 이트륨 알루미늄 가닛의 사용 및 Y₂O₃-ZrO₂ 고용체의 사용으로 Y(OH)₃의 형성을 방지할 수 있음이 실험에 의해 밝혀졌다. 또한, YF₃가 열역학적으로 안정하고 Y(OH)₃의 형성에 저항함으로써 환원성 활성 종을 함유하는 플라즈마 환경에서의 보호 코팅으로서 이러한 재료의 사용이 바람직하다는 것도 추가의 연구로 알려졌다. 이와 같은 YAG, Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, YF₃, 또는 이들의 조합물이 환원성 활성 종을 포함하는 플라즈마 환경에서의 보호 코팅으로의 사용에 우수한 재료이다. 약 0.5 % 또는 그 미만 범위의 유리한 다공도 및 875 또는 그 초과와 파괴 전압(V_{BD})을 제공하기 위해, 플라즈마 스프레이된 YAG, Y₂O₃-ZrO₂ 고용체, YF₃ 코팅을 증착하는데 사용된 평균(등가 직경) 미립자 크기는 약 22 μm 내지 약 5 μm 범위이다. 또한, 스프레이 코팅 장치가 상기 크기의 미립자들을 취급할 수 있도록 구성되면, 크기가 약 0.1 μm로 감소된 등가 직경 미립자도 사용될 수 있다. 이러한 크기가 감소된 분말은 플라즈마 스프레이 코팅의 다공도를 감소시키며 플라즈마 스프레이된 Y₂O₃ 함유 코팅에 크기 감소된 분말의 사용에서 관찰된 것과 등가한 방식으로 더욱 조밀한 구조물을 제공할 수 있다.
- [0064] 이상의 설명은 본 발명의 실시예에 관한 것이었지만, 본 발명의 다른 추가의 실시예들이 본 발명의 기본 범주를 벗어남이 없이 본 발명의 설명을 감안하여 창안될 수 있으며, 본 발명의 범주는 다음의 특허청구범위에 의해 결정된다.

도면

도면1

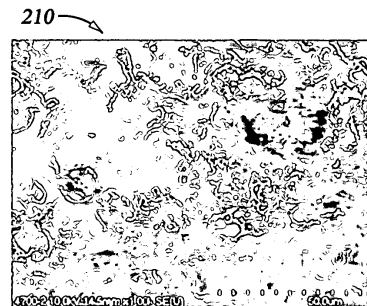


도면2a



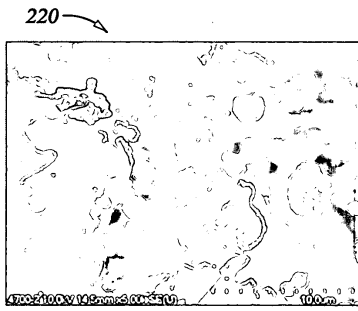
(종래기술)

도면2b



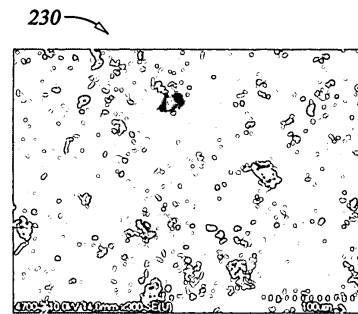
(종래기술)

도면2c

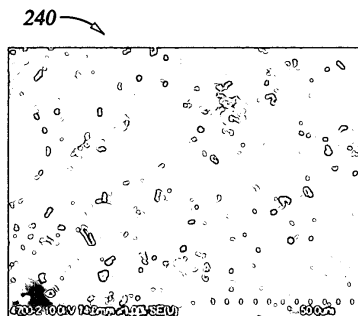


(종래기술)

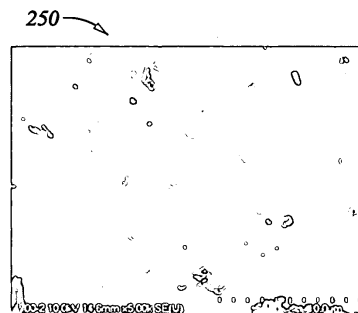
도면2d



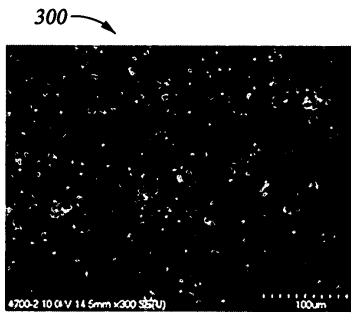
도면2e



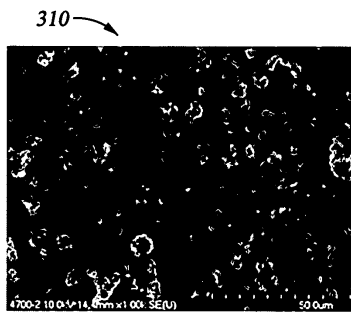
도면2f



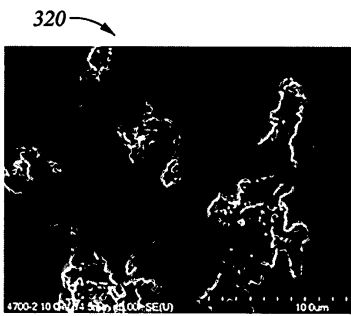
도면3a



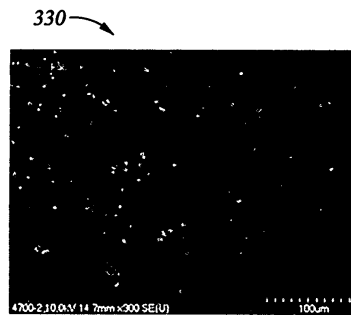
도면3b



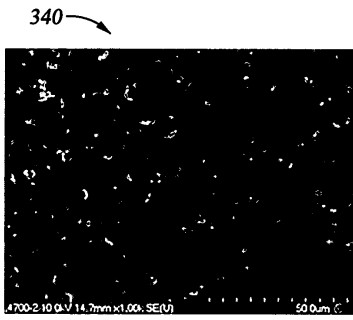
도면3c



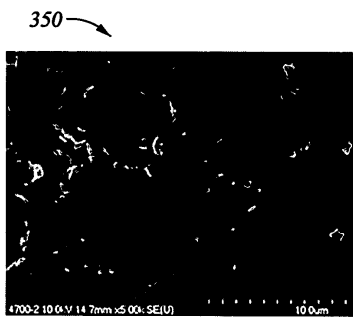
도면3d



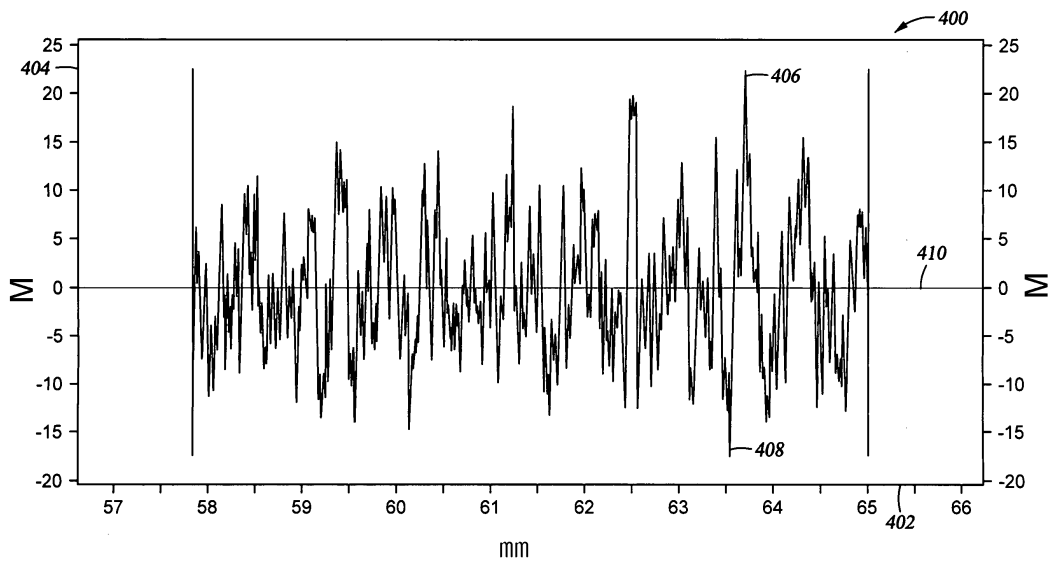
도면3e



도면3f

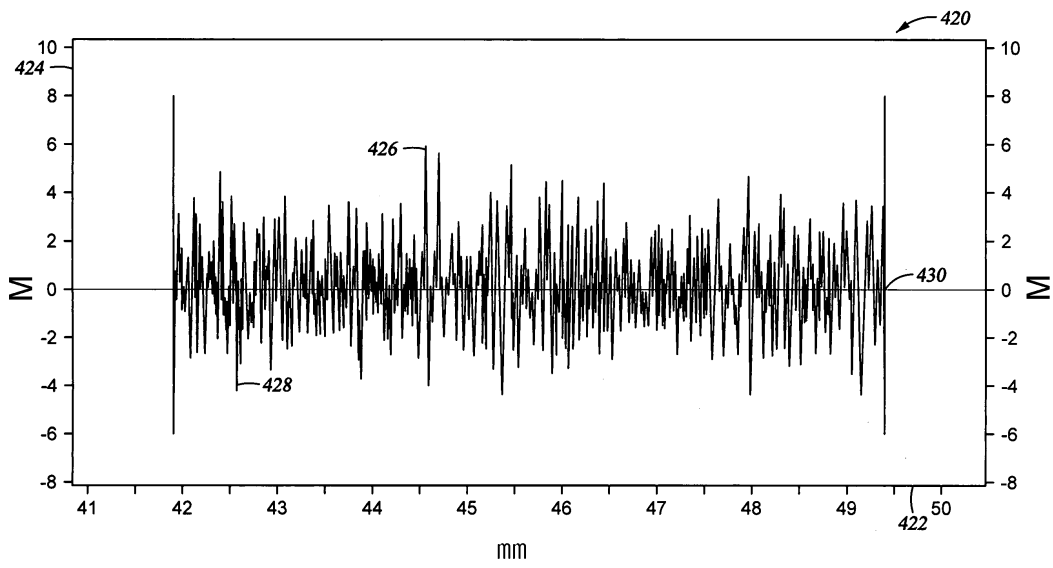


도면4a

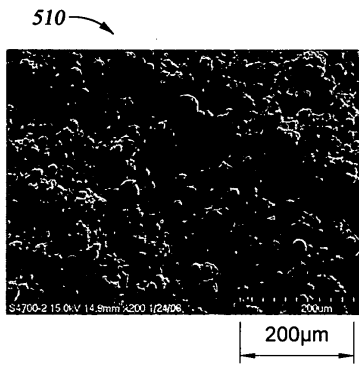


(종래 기술)

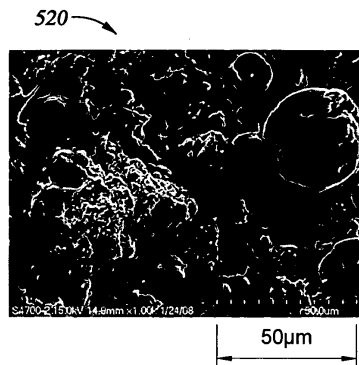
도면4b



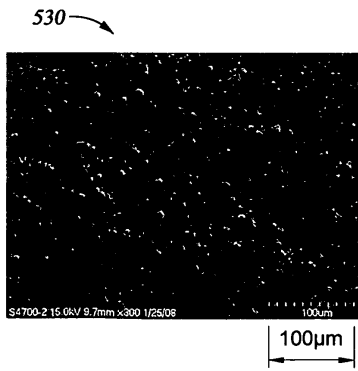
도면5a



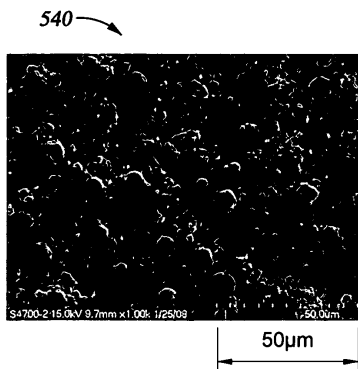
도면5b



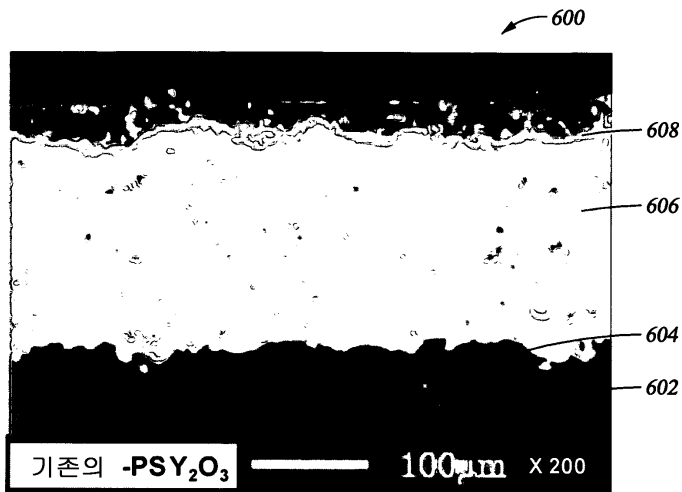
도면5c



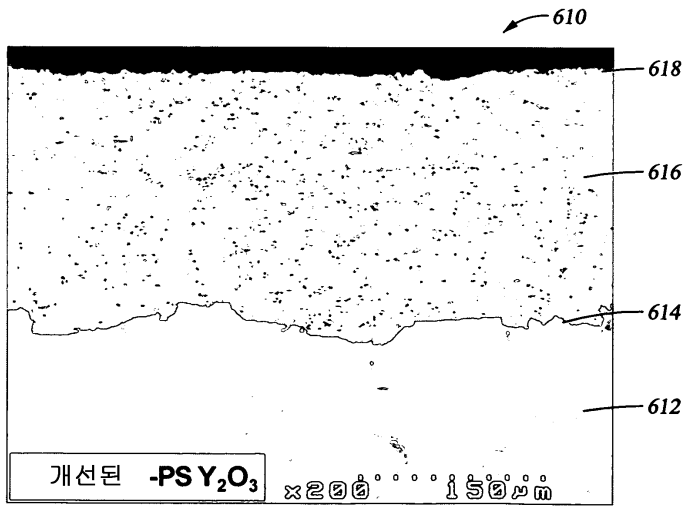
도면5d



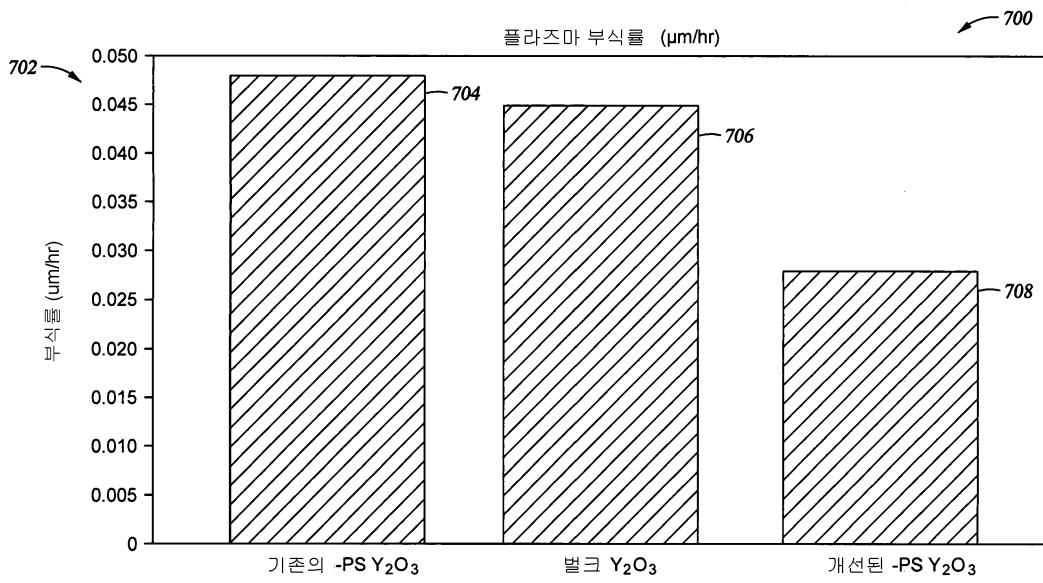
도면6a



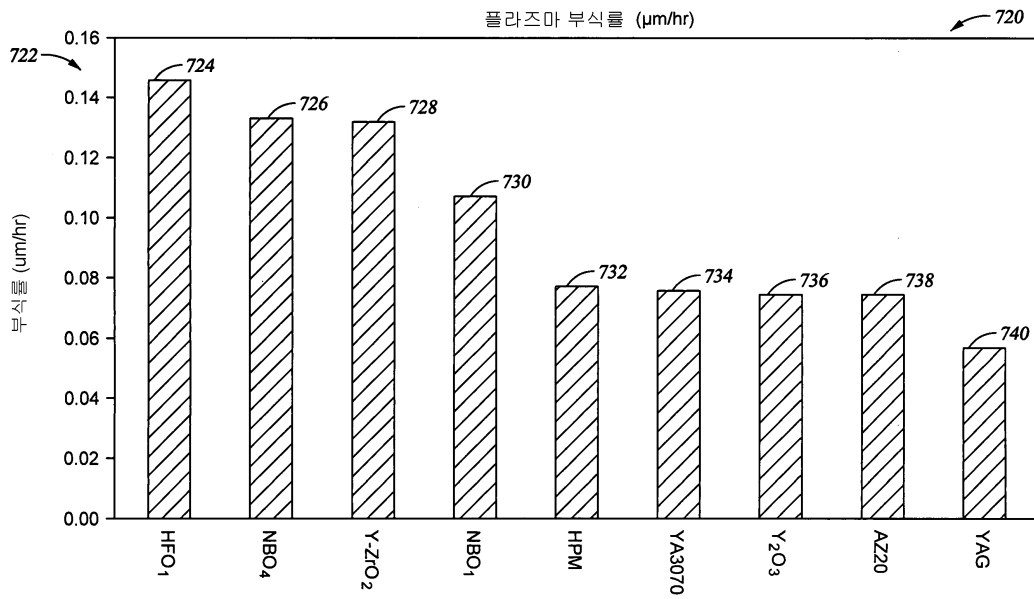
도면6b



도면7a



도면7b



도면8

800

상이한 재료에 대한 부식률과 화학조성

신규 명칭	부식률 (μm/hr)	조성
YAG	0.057	37.5mol% Y ₂ O ₃ 62.5mol% Al ₂ O ₃
YZ20	0.074	73.2mol% Y ₂ O ₃ 26.8mol% ZrO ₂
Y2O3	0.074	100mol% Y ₂ O ₃
YA3070	0.076	8.5mol% Y ₂ O ₃ 91.5mol% Al ₂ O ₃
HPM	0.077	63mol%Y ₂ O ₃ , 14mol% Al ₂ O ₃ , 23mol% ZrO ₂
NBO1	0.107	70mol%Y ₂ O ₃ , 10mol% Nb ₂ O ₅ , 20mol% ZrO ₂
Y-ZrO2	0.132	3mol% Y ₂ O ₃ , 97mol% ZrO ₂
NBO4	0.133	60mol%Y ₂ O ₃ , 20mol% Nb ₂ O ₅ , 20mol% ZrO ₂
HFO1	0.146	75mol%Y ₂ O ₃ , 20mol% HfO ₂ , and 5mol%ZrO ₂

도면9

