



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0089515
(43) 공개일자 2018년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/448 (2006.01) B01D 5/00 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01) C23C 16/32 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/453 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/4486 (2013.01)
B01D 5/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7020519
(22) 출원일자(국제) 2016년12월17일
심사청구일자 2018년07월19일
(85) 번역문제출일자 2018년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/053541
(87) 국제공개번호 WO 2017/103546
국제공개일자 2017년06월22일
(30) 우선권주장
1562862 2015년12월18일 프랑스(FR)

(71) 출원인
폼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에프 옥스 에너
지스 엘터네이티브즈
프랑스, 파리 75015, 바띠맹 르 포낭트 디, 뤼 레
블랑크 25
(72) 발명자
슈스터, 프레데릭
프랑스공화국, 78100 생 제르맹-앙-래, 뤼 볼페르
18
모리, 프랑시스
프랑스공화국, 31670 라베즈, 뤼 베르나르 다르
13
(73) 권리자
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 전구체 화합물을 직접 재활용하는 DL I-MOCVD에 의한 코팅의 증착 공정

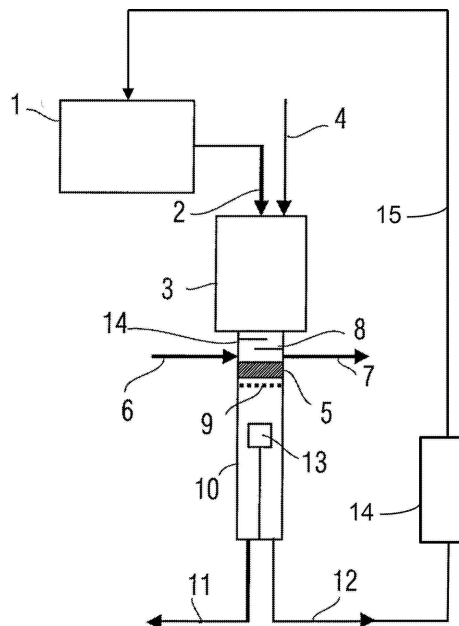
(57) 요약

본 발명은, 기관상에, 전이 금속(M)을 포함하는 적어도 하나의 보호층으로 구성된 보호 코팅을 화학 증기 증착하
는 공정에 관한 것으로,

a) 공급 탱크 내에, 산소 원자가 없는 탄화수소 용매를 함유하는 모액(stock solution), 및 증착될 전이 금속

(뒷면에 계속)

대표도 - 도8



(M)을 함유하는 비스(아렌) 유형의 전구체를 공급하는 단계,

b) 상기 기관 상에 보호층의 증착을 수행하기 위하여, 상기 모액을 증발시킨 후 이것을, 적절하다면 탄소-혼입 억제제와 함께, CVD 반응 챔버에 도입하는 단계;

c) 반응 챔버 출구에서, 소비되지 않은 전구체, 전구체의 방향족 부산물들 및 용매를 포함하는 가스 유출물의 분획을 수집하는 단계로서, 이들 중들이 함께 자용액(working solution)을 형성하는, 단계; 및

d) 얻어진 자용액을 공급 탱크에 공급하여 단계 a)에서 사용될 수 있는 새로운 모액을 획득하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/18 (2013.01)

C23C 16/32 (2013.01)

C23C 16/4412 (2013.01)

C23C 16/453 (2013.01)

(72) 발명자

미쇼, 알렉상드르

프랑스공화국, 31400 툴루즈, 아빠르뜨망 127, 알레 데 그랑 웬느 2

뽕스, 미셸

프랑스공화국, 38700 라 트롱슈, 슈멩 까혼느리 36

부와쇼, 하파엘

프랑스공화국, 38420 도메느, 뤼 장 마리에뜨 3

로멜로, 페르낭도

프랑스공화국, 91190 지프-쉬르-이벳뜨, 뤼 하울도뜨리 밧띠망 아 9

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에의 하나 이상의 층으로 구성된 보호 코팅의 증착 공정으로서, 적어도 하나의 층은 탄화물(carbide), 합금 또는 금속으로부터 선택된 적어도 하나의 보호 재료 형태의 전이 금속(M)을 포함하는 보호층이고, 상기 증착 공정은 직접 액체 주입에 의한 유기금속 화합물의 화학 증기 증착을 위한 공정(DLI-MOCVD)이며,

a) 공급 탱크(feed tank) 내에서 다음을 함유하는 모액(mother solution)을 사용 가능케 하는 단계;

- 산소 원자가 없는 탄화수소 용매(hydrocarbon solvent),
- 300℃ 내지 600℃의 분해 온도를 갖고 상기 전이 금속(M)을 포함하는 비스(아렌) 유형(bis(arene) type)의 전구체로 구성된 상기 유기금속 화합물, 및
- 적절하다면, 탄소-혼입 억제제(carbon-incorporation inhibitor),

b) 상기 모액을 증발기에서 증발시킨 후, 이를 피복될 상기 기판이 있는 화학 증기 증착 반응기에 도입하여, 감소된 증착 압력 하에서 300℃ 내지 600℃의 증착 온도 분위기의 반응기의 챔버 내에서, 상기 기판 상에 보호층의 증착을 수행하는 단계;

c) 반응기 출구에서, 소비되지 않은 전구체, 전구체의 방향족 부산물 및 용매를 포함하는 가스 유출물의 분획을 수집하는 단계로서, 이들 엔티티들(entities)이 표준 조건(standard condition) 하에서 함께 자용액(daughter solution)을 형성하는, 단계; 및

d) 얻어진 자용액을 공급 탱크에 공급하여 단계 a)에서 사용될 수 있는 새로운 모액을 획득하는 단계를 포함하는, 증착 공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

증발 및 증착 단계 b) 및 유출물의 상기 분획을 수집하는 단계 c)는, 반응기 챔버의 분위기가 133Pa 내지 6666Pa의 감소된 증착 압력이 되도록 수행되는, 증착 공정.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응기는 고온-벽 화학 증기 증착 반응기인, 증착 공정.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 Cr, Nb, V, W, Mo, Mn 또는 Hf로부터 선택되는, 증착 공정.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 제로 산화 상태인, 증착 공정.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 크롬인, 증착 공정.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 재료를 구성하는 상기 전이 금속(M)의 탄화물은 CrC, WC, NbC, MoC, VC 또는 HfC 유형이거나, 화학양론적 화학식 Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , Mo_2C , Mn_3C , V_2C 또는 V_4C_3 을 갖는, 증착 공정.

청구항 8

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 재료를 구성하는 상기 전이 금속(M)의 합금은 상기 전이 금속(M)의 기저 합금(base alloy)인, 증착 공정.

청구항 9

제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 재료를 구성하는 상기 금속은 천연 형태(native form)의 전이 금속(M)인, 증착 공정.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 천연 형태의 전이 금속(M)은 크롬, 바나듐, 니오븀 또는 몰리브덴으로부터 선택되는, 증착 공정.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

비스(아렌) 유형의 상기 전구체는 산소 원자가 없고, 일반 화학식 $(Ar)(Ar')M$ 을 가지며, 여기서 M은 제로 산화 상태에서 전이 금속(M_0)이고, 동일하거나 상이한 Ar 및 Ar'은 각각 벤젠 또는 적어도 하나의 알킬기로 치환된 벤젠 유형의 방향족기를 나타내는, 증착 공정.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 방향족 기(Ar 및 Ar')는 각각 벤젠 라디칼, 또는 메틸, 에틸 또는 이소 프로필 기로부터 선택된 1 내지 3 개의 동일하거나 상이한 기로 치환된 벤젠 라디칼을 나타내는, 증착 공정.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 모액은 상이한 일반 화학식 $(Ar)(Ar')M_0$ 의 수 가지(several)의 전구체들의 혼합물을 함유하는, 증착 공정.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 표준 조건 하에서 액체이고, 150℃ 미만의 비등점 및 600℃ 초과 분해 온도를 갖는 일반 화학식 C_xH_y 의 단일고리 방향족 탄화수소인, 증착 공정.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 용매는 벤젠, 또는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 기로부터 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 기들로 치환된 벤젠으로부터 선택되는, 증착 공정.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔(toluene), 메시틸렌(mesitylene), 에틸벤젠(ethylbenzene) 또는 이들의 혼합물인, 증착 공정.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 모액이, 상기 전이 금속(M) 또는 상기 전이 금속(M)의 합금으로 구성된 보호 재료를 얻기 위하여, 탄소-혼입 억제제로서 산소 원자가 없고 600℃ 초과 분해 온도를 갖는, 염소-함유 또는 황-함유 첨가제를 더 함유하는, 증착 공정.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 첨가제는 티올 기 또는 적어도 하나의 염소로 치환된 단일고리 방향족 탄화수소인, 증착 공정.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 c)에서, 상기 분획을 수집하는 것은 반응기 출구에서 유출물에 존재하는 엔티티들의 선택적인 응축(condensation)의 동작(operation)을 포함하는, 증착 공정.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 엔티티들의 선택적 응축은 -200℃ 내지 -50℃의 온도에서 극저온 포획(cryogenic trapping)에 의해 수행되는, 증착 공정.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 응축된 분획은 표준 온도 및 압력 조건으로 되돌아가고, 자용액을 형성하는 액상(liquid phase)에 남아 있는 상기 엔티티들은 유지되는, 증착 공정.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분획을 수집하는 단계 c)에 뒤이어, 획득된 상기 자용액 중의 전구체의 농도의 결정 단계 c1)가 뒤따르는, 증착 공정.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

단계 d)는 상기 공급 탱크에 공급된 자용액의 전구체 농도의 함수로서 전구체의 농도를 조절하는 동작 d0)를 포함하는, 증착 공정.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분획을 수집하는 단계 c)에 뒤이어 상기 자용액을 저장하는 단계 c2)가 뒤따르는, 증착 공정.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a) 내지 c)는 순차적으로 N번 반복되고, N 가지의 자용액들이 저장되고, 이어서 단계 d)가 단계 a)에서 사용될 수 있는 새로운 모액을 얻기 위하여 상기 N 가지의 자용액들을 상기 공급 탱크에 공급함으로써 수행되는,

증착 공정.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 c)에서 획득된 상기 자용액이 화학 증기 증착 공정 도중에 공급 탱크에 연속적으로 공급되는, 증착 공정.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

피복될 상기 기판은 금속, 합금, 세라믹, 또는 실리콘(silicon)으로 제조된 부품인, 증착 공정.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 코팅은 1 μ m 내지 50 μ m의 평균 두께를 갖는, 증착 공정.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 보호 코팅은 10 μ m 내지 50 μ m의 평균 두께를 갖는, 증착 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온에서 마모, 부식 및/또는 산화에 대해 가혹 조건들 하에서 동작하는 구조 부품들의 보호를 위한 처리의 분야에 속한다. 보다 상세하게는 보호될 표면들 상에 코팅을 화학 증기 증착하는 공정에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 요지는 증착될 금속의 분자 전구체의 용액을 반응기 안으로 직접 주입함으로써, 감압 및 저온 하에서 금속 또는 세라믹 층들의 건조 경로에 의한 증착 공정이고, 전구체의 재활용된 용액을 상기 공정에 공급하기 위하여 반응으로부터의 유출물이 수집된다.

배경 기술

[0003] 엔지니어링 산업(공구들, 산업 설비의 품목들, 자동차 산업, 항공 산업, 등)과 전자 산업(반도체들, 광전지들)은 가혹 생산 및/또는 사용 조건들을 견디는 재료들에 대한 증가하는 수요를 갖는다. 그들의 내성을 향상시키고 수명을 연장시키기 위해, 세라믹, 강 또는 합금으로 제조된 부품들은 탄화물, 질화물 또는 탄질화물 유형의 또는 금속 원소 단독 또는 합금의 비산화물 세라믹 재료로 구성된 수 μ m 두께의 층으로 코팅된다. 이러한 코팅은 이들 부품의 기계적 특성들을 개선시키고, 내마모성 및 내식성을 또한 개선시킨다. 이것은 단일 형태 또는 동일하거나 상이한 성질의 다층으로서 나노구조 형태로 제조될 수 있다.

[0004] 크롬 또는 유사한 특성들을 갖는 다른 전이 금속들에 기초한 코팅들은 마모 및 부식으로부터 부품들을 보호하기 위해 널리 사용된다. 전자 산업에서 증착된 코팅들은 시스템에 필수적인 기능적 특성에 기여하는 보다 얇은 필름들이다.

[0005] 이들 코팅을 제조하기 위해 상이한 기술들이 사용될 수 있다. 오랫동안, 특히 크롬을 기본으로 하는 금속 코팅들(금속들, 탄화물들, 질화물들, 등)은 전기 도금 욕조 방법(또는, 전기주조법)에 의해 기본적으로 얻어졌다. 이러한 공정은 모든 크기의 부품들의 매우 낮은 온도(100 $^{\circ}$ C 미만)에서 전방 진행을 통한 처리를 위해 수행되기 쉽지만, 부식과 관련하여 취약한 미세 균열된 코팅을 초래한다. 특히, 습식 경로에 의한 증착 공정들은 사용된 6가 크롬 용액들의 발암 효과의 결과로 2007년 유럽 환경 기준에 의해 금지되었다. 여전히 현재 사용되고 있는 3가 크롬을 사용하는 방법들에 대해, 이들도 역시 곧 금지될 것이다.

[0006] 청정 기술들로 알려진 건조 경로에 의한 증착을 위한 대안 기술들이 화학 증기 증착(약칭 "CVD") 기술과 같은 화학 증착 기술들을 포함하여 제공되었고, 이들은 관리되었고, 특정 코팅들의 생산에서 이미 사용되었다.

[0007] 예를 들어, 휘발성 환원 화합물과 접촉하여 금속 분말로 구성된 시멘트로부터 금속, 금속 원소의 질화물, 탄화

물 또는 탄질화물의 화학 증기 증착이 알려졌다. 이 공정은 대기압에서 작동하지만, 증착물들은 채용된 할로젠 화물 유형의 금속 소스의 결과로 고온에서만 얻어진다. 통상적인 CVD 공정들은 금속의 소스로서 할로젠화물의 증기들을 직접 사용하고, 이들 부분에 대해 동적 진공 하에서 및 고온(1000℃ 정도)에서 작동한다.

[0008] 환경 및 안전 조건들의 관점에서, 높은 증착 온도에서 사용되는 열적으로 견고하고, 독성이 있고, 부식성이고, 제한된 휘발성인 할라이드 전구체의 사용은 이러한 공정들의 주요 단점을 구성한다. 또한, 심한 열 조건들은 코팅될 기관의 가능한 다양성을 제한한다.

[0009] 증착 온도를 낮추기 위해, 유기금속 분자 전구체들이 사용되었고("금속 유기 CVD"에 대한 약어 "MOCVD" 공정), 이들은 아래에서 더 상세히 기술된다. 그러나, 종종 분말인 이들 화합물의 낮은 휘발성 및 열적 불안정성의 견지에서, 감압 하에서 작동하는 것이 필요하다. 승화 영역(고체인 경우) 또는 기화 영역(액체인 경우)에서 전구체의 연장된 가열은 심지어 저온에서도 반응물이 증착 영역에 도달하기 전에 반응물을 손상시킬 수 있고, 따라서 전구체 처리량, 초기 반응성 가스 조성 및 따라서 증착 품질에 대한 재현성의 문제점들을 야기할 수 있다.

[0010] 이들 어려움은, "직접 액체 주입-금속 유기 화학 증기 증착(Direct Liquid Injection - Metal Organic Chemical Vapor Deposition)"의 약어인 DLI-MOCVD로 알려진, 화학 증기 증착의 원리 및 증착될 금속 화합물의 유기금속 전구체의 액체 주입을 포함하는 공정에 의해 극복되었다.

[0011] 이러한 DLI-MOCVD 공정은 저온에서 및 감압(또는 심지어 대기압) 하에서 작동한다는 이점을 나타내지만, 균질성 및 견고성의 요구되는 특성을 갖는, 금속 또는 이 금속의 탄화물에 기초한 보호층들의 증착을 위해 매우 특정한 반응 조건들을 부과한다. 이 주제에 관해서는, 금속 원소들(크롬 또는 다른 전이 금속들)의 경질 코팅들에 관해 WO98009714호에 기술된 기술들 및 금속 원소들의 비-산화물 세라믹 유형의 코팅들의 증착에 관해 WO98009715호에 기술된 기술들에 대해 참조할 수 있다.

[0012] 이러한 동적 합성 방법들(개방 시스템들)은 특정 이점들을 나타내지만, 반응 중에 완전히 소모되는 것과는 거리가 먼 반응물들(예: 할로젠화물, 수소화물, 탄화수소, 유기금속 화합물, 등)을 사용한다. 따라서 반응물, 용매 및 이들의 부산물은 반응기의 출구에서 다시 만나므로, 제조자들이 이들 기체 및 액체 유출물을 처리하기 위한 조치를 취하는 것을 필요로 한다. 이것은 정교한 제품의 낭비를 나타내고, 이는 환경의 관점에서 비난받고, 또한 상당한 경제적 손실이다.

[0013] 이러한 손실들은 모두 커지는데, 왜냐하면 요구되는 내성 특성들을 부여하는(특히 밀도의) 미세 구조의 두께의 균일성에 대해 코팅의 양호한 품질을 얻기 위해 중간의 증착 속도가 사용되어야 하기 때문이다. 공정의 수율은 따라서 상대적으로 낮다.

[0014] 실제로 환경 친화적인 산업 공정들의 설계는 특히 2001년 예테보리(Gothenburg) 정상 회담 도중에 도출된 유럽 지침에 응답하여 현재 연구의 주요 목표들 중 하나이다. CVD 공정들 및 특히 DLI-MOCVD 공정들의 개발은 따라서 환경 영향(유출물들 예컨대 가스, 용매, 중금속의 배출) 및 경제적 영향(에너지 비용, 전구체-특히 유기금속 화합물-, 기관, 등)에 좌우된다.

[0015] 다량의 가스 및 복잡한 유기금속 및 유기 화합물을 사용하는 CVD 공정이 영향을 받는다.

[0016] 이러한 관찰에서 출발하여, 에너지의 소비, 분자 전구체의 소비, 및 반응기에서 양호한 유체 역학을 제공하는 캐리어 가스 또는 반응물인지에 관계없이 가스의 소비에 영향을 미치기 위해 몇 가지 경로들이 구상될 수 있다.

[0017] 현재 가장 많이 연구된 첫 번째 경로는 증착 시간을 줄이기 위해 DLI-MOCVD 공정의 파라미터들을 변화시키는 수율의 최적화이다. 그러나 코팅의 품질 요건들이 너무 크고, 증착 조건에 민감하여, 생산 파라미터들의 변화에 대한 창들은 모든 제한사항들을 조정하기에는 너무 좁다.

[0018] 두 번째 경로는 반응물과 공정 가스(공정에서 사용되지만 운반 gas와 같이 반응물로서 관련되지 않는 gas)의 소비를 줄이는 것이다. 반응기에 주입되는 반응물의 양을 줄이기 위해 반응 조건을 변경하려는 시도는 불행하게도 원하는 코팅을 얻을 수 있도록 하지는 못하였다. 위에서 언급한 이유들로, 공정의 파라미터들을 변경하는 가능성은 다시 크게 감소되었다.

[0019] 이 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 발명자들은, 반응기에 주입된 반응물들의 총량을 감소시킴으로써 반응 조건들을 그대로 변경하는 것이 아니라, 반응기 출구에서 배출되는 화합물을 재사용하여, 공정중 이들을 재활용한다는 사상을 갖는다.

[0020] 재활용 단계를 사용하는 CVD 공들은 이미 제공되었다. 예를 들어, 그래핀/Cu 기관이 재활용되고, 금속이 촉매인

CVD 공정들이 알려졌다(Wang, Y., 등, ACS Nano, 2011, 5(12), 9927-9933쪽). 적절한 화학적 처리 후에 후속 사용을 위해 재활용된 금속 또는 전구체 형태의 유출물에서 전자 제품에 사용된 귀금속들(Pt, Ru, Au, 등)의 회수 또한 알려졌다(International, R. 2010; [http://www. recyclinginternational.com/recycling-news/3464/research-and-legislation/ japanese/recycling-process-ruthenium-precursors](http://www.recyclinginternational.com/recycling-news/3464/research-and-legislation/japanese/recycling-process-ruthenium-precursors)의 사이트에서 액세스할 수 있다). 전체 비용을 낮추는 것을 목표로 하는 이들 기술적 해결책들은 매우 제한적이고, DLI-MOCVD에는 적용할 수 없다.

[0021] 예를 들어 탄소 나노튜브의 산업 생산을 위해 다량의 가스 및 반응물을 소비하는 일부 CVD 공정들에 대한 해결책들이 제공되었다. 탄화수소 H_2/C_2H_4 의 상대적으로 단순한 혼합물은 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 다중고리 방향족 탄화수소(PAH)를 포함하여 45개 이상의 부산물을 생성한다(Plata, DL, 등., Environmental Science & Technology, 2009, 43(21), 8367-8373쪽). 이들 화합물의 포획 및 재활용이 후속 적으로 이들을 사용할 수 있게 하지만, 예를 들어 CVD 반응기 내로 화합물을 재주입하는 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 루프에서 이들 화합물의 간접적인 재활용을 목적으로, 하지만 공정 자체에서 직접적이지는 않는, CVD 증착 공정과 병행하여 수행되는 복잡하고 값 비싼 처리의 대가를 치른다.

[0022] 재활용 시스템들은 광전지 및 미소전자 애플리케이션들을 위한 다결정 실리콘의 CVD에 의한 벌크 생산에도 사용된다. 예를 들어, 반응 혼합물 SiH_4/H_2 를 사용하는 저압 CVD에 의해 관형 반응기에서 얻어진 다결정 실리콘 필름의 두께의 균일성에 대한 루프 재활용의 유익한 효과가 알려졌다. 필름의 두께는 가스가 연속적이고 완벽하게 교반될 때 더욱 균일해지고, 이러한 재활용은 생산에 기여한다(Collingham, ME, 등, Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(3), 787-794쪽).

[0023] 태양광 산업의 경우, CVD 공정은 Si의 더 빠른 성장을 위해 $SiCl_4$ 를 $HSiCl_3$ 로 전환시키는 컨버터인 $SiCl_4$ 와 H_2 를 과다하게 사용한다. $HSiCl_3$ 의 단지 20%만이 소비되고, 부산물이 형성된다(클로로실란, HCl , H_2). 유출물은 다른 용도로 수집, 분리 및 저장되고, 반면에 소비되지 않은 $HSiCl_3$ 은 공정에서 재활용된다(Project, P.P. 2010: Vent Gas Recovery and Recycle Process Technology Package, www.polyplantproject.com/offgasrecoveryrecycling.html의 사이트에서 액세스할 수 있다). 클로라이드를 이용한 이러한 CVD 공정을 통해, 화학 시스템의 스트리핑/증착 평형을 변화시키고, 열역학 및 동역학 시뮬레이션에 의존함으로써, 실질적으로 페루프 시스템이 제공되었다(Noda, S., 등., Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, 2002). 또한, SiH_4/H_2 를 사용하는 공정에 통합된 시스템을 통한 H_2 의 재활용이 최근 개발되었다(V. Revankar 및 S. Lahoti, 2015, Savi Research Inc.).

[0024] 그러나, 루프 재활용을 나타내는 CVD에 의한 실리콘 증착을 위한 모든 기술에서, 반응 부산물은 수가 적다. 이들은 SiH_4 로부터 초래된 수소화물, $SiCl_4$ 로부터 유도된 할로젠화물, 또는 작동 온도에서 모두 가스 상태인 탄소 증착의 경우 CH_4 로부터 초래된 탄화수소이고, 초기 전구체와 동일한 열적 거동을 갖는다. 이들은 성장 메커니즘 또는 반응 동역학에 실질적으로 영향을 미치지 않는 증착을 위한 반응 소스를 구성한다.

[0025] 문서 W02007106462호는 특히 반응의 부산물로부터 미반응 유기금속 전구체를 분리하는 것을 목표로하는 이들 유출물의 정제 단계를 추천하면서 MOCVD 증착 공정에 의해 생성된 유출물의 적어도 일부를 재활용하는 것을 대비한다.

[0026] 따라서 어떠한 공정도 DLI-MOCVD에 의한 필름들의 증착 공정에 수반된 화합물의 만족스러운 재활용을 지금까지 허용하지 않는 것으로 보인다. 높은 반응성 및 유기금속 전구체의 분해 메커니즘의 복잡성으로 인해, 다수의 매우 상이한 부산물이 생성된다. 재활용된 제품은 처음에 요구되는 조건을 충족시키지 못할 것이고, 코팅의 순도, 미세 구조 및 성장 동역학이 이에 의해 크게 영향을 받을 것으로 예상된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0027] 따라서, 본 발명의 목적 중 하나는 상술한 단점들 중 하나 이상을 회피 또는 완화시키고, 특히 기계 부품들 또는 다른 부품들 상의 보호 코팅의 준비 도중에 환경에 유해한 물질들의 사용, 생성 및 배출을 감소시키거나 실제로 심지어 제거하는 것이다.

[0028] 이러한 맥락에서, 본 발명의 하나의 목적은 화학 증착 반응으로부터 초래되는 폐기물의 제거에 투자하는 것보다

이들의 생성을 가능한한 회피함으로써 환경 친화적인 화학 증착 공정을 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 또 다른 목적은 공정의 경제적 및 환경적 영향을 제한하기 위하여, 산업 제약 및 에너지 요구를 최소화하는 증착 공정을 제공하는 것이다.

[0030] 본 발명의 다른 목적은 형성된 및/또는 소비되지 않은 화합물을 재사용하는 것이다.

[0031] 이러한 목표들은 종래의 기술들로 얻어진 코팅의 품질 및 성능 수준을 개선하지는 않더라도 유지하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0032] 이들 목적 중 하나 이상을 충족시키기 위한 본 발명의 요지는 DLI-MOCVD 기술에 따라 기판 상에 보호 코팅을 증착시키는 공정이고, 이러한 공정에서 반응기 출구에 존재하는 일부 유출물이 수집되고, 이후 공정의 성능 수준 및 증착물의 품질에 대한 손상 없이 증착 공정에서 재활용된다.

[0033] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 층으로 구성된 보호 코팅을 기판 상에 증착하는 공정에 관한 것으로, 적어도 하나의 층은 탄화물, 합금 또는 금속으로부터 선택된 적어도 하나의 보호 재료 형태의 전이 금속(M)을 포함하는 보호층이고, 증착 공정은 직접 액체 주입에 의한 유기금속 화합물의 화학 증기 증착을 위한 공정(DLI-MOCVD)이고, 이러한 공정은:

[0034] a) 공급 탱크에서 다음을 함유하는 모액을 사용 가능케 하는 단계:

[0035] - 산소 원자가 없는 탄화수소 용매,

[0036] - 300℃ 내지 600℃의 분해 온도를 갖고 전이 금속(M)을 포함하는 비스(아렌) 유형의 전구체로 구성된 상기 유기금속 화합물, 및

[0037] - 적절하다면, 탄소-혼입 억제제;

[0038] b) 상기 모액을 증발기에서 증발시킨 후, 이후 이를 피복될 상기 기판이 있는 화학 증기 증착 반응기에 도입하여, 감소된 증착 압력 하에서 300℃ 내지 600℃의 증착 온도 분위기의 반응기의 챔버 내에서, 상기 기판 상에 보호층의 증착을 수행는 단계;

[0039] c) 반응기 출구에서, 소비되지 않은 전구체, 전구체의 방향족 부산물 및 용매를 포함하는 가스 유출물의 분획을 수집하는 단계로서, 이들 엔티티는 표준 조건 하에서 함께 자용액(daughter solution)을 형성하는, 단계; 및

[0040] d) 얻어진 자용액을 공급 탱크에 공급하여 단계 a)에서 사용될 수 있는 새로운 모액을 획득하는 단계를 포함한다.

[0041] 본 발명의 본 설명에서, "포함하다", "통합하다", "함유하다", "~으로 구성된"의 동사 및 그 활용된 형태는 공개된 용어(open term)이므로 이 용어 뒤에 나오는 초기 요소들 또는 단계들에 추가된 하나 이상의 보충 요소들 또는 단계들의 존재를 배제하지 않는다. 이들 공개 용어는 임의의 다른 요소를 제외하고 오로지 초기 요소(들) 및/또는 단계(들)가 표적화되는 특정 구현예를 더 목표로 한다; 이 경우 공개 용어는 "으로 구성된", "으로 구성될" 및 그 활용 형태의 폐쇄 용어를 또한 목표로 한다.

[0042] 단수의 요소 또는 단수의 단계의 기재는 달리 언급되지 않는 한, 복수의 요소들 또는 단계들의 존재를 배제하지 않는다.

[0043] 또한, 달리 명시하지 않는 한, 한계 값들은 표시된 파라미터들의 범위에 포함된다.

[0044] 여전히 본 명세서에서, 임의의 합금은 일반적으로 기본 합금이다. 특히 보호층 또는 피복될 기판의 구성에 참여하는 금속의 "기본 합금"은, 합금 중 금속의 중량이 적어도 50%, 특히 90% 초과, 실제로는 심지어 95% 초과인 함량의 금속에 기초한 임의의 합금을 나타낸다. 기본 금속은 특히 Cr, Nb, V, W, Mo, Mn 또는 Hf로부터 선택되는 것이 바람직한 전이 금속(M)이고, 이러한 전이 금속은 전이 금속(M)의 대응하는 기본 합금을 형성한다.

[0045] 합금은 또한 혼합된 합금을 구성하기 위해 다른 화학 원소들(예를 들어, 0.5 원자% 초과인 함량으로), 특히 제2 금속 원소(예를 들어, 제2 전이 금속(M)과 같은)를 함유할 수 있다.

[0046] 합금에 삽입된 탄소 원소는 합금의 탄화물을 형성하고, 이는 또한 제2 금속 원소(예를 들어, 제2 전이 금속(M))의 존재하에 혼합될 수 있다.

- [0047] 본 발명에 따른 증착 공정은 본질적으로 증착 단계 a) 및 b) 및 재활용 단계 c) 및 d)를 포함한다.
- [0048] 증착 단계는 DLI-MOCVD 기술에 따라 수행된다. 당해 방법은 예를 들어, 다음의 문서들, F. Maury, A. Douard, S. Delclos, D. Samelot 및 C. Tendero에 의한 "Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD"(Surface and Coatings Technology, 204(2009), 983-987), A. Douard 및 F. Maury에 의한 "Nanocrystalline chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD under atmospheric pressure from $\text{Cr}(\text{CO})_6$ "(Surface and Coatings Technology, 200(2006), 6267-6271)", W02008009714 및 W02008009715에 개시되어 있다.
- [0049] DLI-MOCVD 기술에 사용되는 CVD 반응기는 일반적으로 이 분야에서 통상적으로 사용되고 감압 하에서 작동하는 고온-벽 반응기이다. 반응기는 그 전체가 증착에 필요한 온도로 가열되어, 벽, 반응기에서 순환하는 반응 가스 상 따라서 반응기의 분위기, 및 피복될 기판은 동일한 온도에 놓인다. 이 유형의 반응기는 "등온"(또는 여러 온도 기울기가 존재할 때 "준-등온")으로도 알려져 있다.
- [0050] 저온-벽 반응기도 사용될 수 있다. 저온-벽 반응기에서, 오로지 기판이 가열되고, 그 결과 반응은 가열된 기판에서만 수행된다. 전구체의 소비로부터 결정된 반응기의 수율은 낮고, 이는 반응물들의 재활용의 이점을 증가시킨다.
- [0051] DLI-MOCVD 기술의 원리는 연속 또는 펄스 조건 하에서 증착될 금속의 전구체를 기화된 형태로 화학 증기 증착 반응기의 챔버 내로 직접 도입하는 것이다. 이를 수행하기 위해, 금속 전구체의 분자용액은 용매 중에 상기 전구체를 함유하는 가압하의(예를 들어, 3 bar, 즉 $3 \cdot 10^5$ Pa의 불활성 기체(N_2) 하의) 공급 탱크로부터 증발기로 도입된다. 이 모액은, 플래시(flash) 방식으로 증발되는 에어로졸을 형성하기 위하여, 미소 방울들로 분할된다. "플래시" 증발은 포화 증기압 법칙에 의해 예측된 압력 및 온도 조건 밖의 화합물을 빠르게 기화시키는 것이다. 증발기는 전구체 및 그 용매가 기화되는 온도로 가열되지만, 이 단계에서 분해를 야기하지 않는다. 기화 온도는 일반적으로 용매의 비등점과 전구체(및 부수적으로는 용매)의 분해 온도 사이, 일반적으로 100°C 내지 250°C, 예를 들어 150°C 부근, 실제로는 심지어 200°C이다.
- [0052] 전구체 용액의 주입을 위한 파라미터들은 바람직하게는 컴퓨터 프로그램을 사용하여 고정된다. 이들은 감압 하에서 만족스러운 플래시 증발을 얻기 위해 매우 미세하고 많은 수의 방울들의 안개를 얻도록 조정된다. 따라서, 액체 주입은 코팅의 증착을 위한 공정의 파라미터들의 최적화 가능성을 제한하지 않는 유기금속 전구체의 잘-조절된 소스를 구성한다.
- [0053] 기화된 전구체 및 기화된 용매는 증발기로부터 반응기의 증착 구역을 향하는 중성 가스(또는 일반적으로 CVD 반응기에 존재하는 화학 물질에 대해 화학적으로 비활성인 가스)의 스트림에 의해 운반된다. 피복될 기판은 반응기에 배치된 샘플 홀더 상에 놓이거나 또는 그 위에 놓이지 않는다. 사용된 캐리어 가스는 효과적인 증발을 얻기 위해 최대 증발기의 온도로 예열되는 것이 바람직하다. 질소는 일반적으로 저비용으로 선택되지만, 더 양호한 열전도율로부터 이점을 갖는 헬륨, 또는 보호 용량이 큰 아르곤이 또한 사용될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 공정에 따라, 증착될 전이 금속(M)은 전형적으로 크롬 또는 화학 성질 및 금속 성형이 크롬의 것과 유사한 다른 금속이다. 당업자는 금속 성형에서 요구되는 경도 및 화학 관성의 특성들이 얻어지는 원소들을 알고 있다. 전이 금속(M)은 또한 비스(아렌) 화합물을 형성 할 수 있다.
- [0055] 따라서, 본 발명에 따라, 증착될 전이 금속(M)은 Cr, Nb, V, W, Mo, Mn 또는 Hf로부터 선택될 수 있다. 특히, 전이 금속은 Cr, Nb, V 또는 Mo의 탄화물이 매우 안정적이기 때문에, 이들로부터 선택된다.
- [0056] 생성된 증착물은 일반적으로 세라믹 코팅(예: 탄화물 유형) 또는 금속 코팅(금속 또는 합금)이다. 전이 금속(M)은 일반적으로 전구체가 예를 들어 많은 부산물을 생성하는 산화/환원 반응과 같은 복잡한 반응 없이 열적으로 분해되기 때문에 증착된 보호 코팅에서 산화도를 유지한다.
- [0057] 바람직하게는, 전이 금속(M)(특히 크롬)은 비스(아렌) 유형의 전구체 및 본 발명의 공정에 의해 증착된 보호 재료에서 제로 산화 상태에 있다. 이는 탄화물의 특정 경우, 예를 들어 보호 재료가 삽입 탄화물인 경우, 전이 금속(M)은 일반적으로 제로 산화 상태를 유지하기 때문이다.
- [0058] 본 발명의 증착 공정에 사용된 모액(mother solution)은 전이 금속(M), 산소 원자가 없는 탄화수소 용매, 및 적절하다면 탄소-혼입 억제제를 함유하는 비스(아렌) 유형의 전구체를 함유한다.
- [0059] 전구체 유기금속 화합물은 기판 상에 보호 코팅을 형성하기 위해 반응하고자하는 전이 금속(M)이 2 가지의 아렌

기인 유기 리간드들과 착화되어 비스(아렌) 유형의 전구체를 형성하는 분자 화합물이다. 이들 리간드는 전구체에서 선택된 온도 범위에서 원하는 열 안정성을 부여한다. 보호층이 수 가지의 전이 금속(M)(예를 들어, 혼합 탄화물 또는 합금의 경우)을 포함할 때, 모액은 각각이 자신의 전이 금속(M)을 포함하는 비스(아렌) 유형의 전구체들의 혼합물을 포함한다.

[0060] 본 발명에 따르면, 전구체는 바람직하게는 일반 화학식 $(Ar)(Ar')M$ 인 산소 원자가 없는 비스(아렌) 유형의 샌드위치 화합물이고, M은 제로 산화 상태(M_0)에서의 전이 금속(M)이고, 동일하거나 상이한 Ar 및 Ar'는 각각 벤젠 또는 적어도 하나의 알킬기로 치환된 벤젠 유형의 방향족기를 나타낸다.

[0061] 금속-리간드 결합의 안정성은 벤젠 고리의 치환기의 수에 따라 실질적으로 증가한다. 전구체의 분해를 촉진시키기 위해, Ar 및 Ar'가 2 가지의 낮은-치환도의 방향족 리간드들을 나타내는 전구체가 선택될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라, 방향족기 Ar 및 Ar' 각각은 바람직하게는 벤젠 라디칼 또는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 기로부터 선택된 1 내지 3 가지의 동일하거나 상이한 기로 치환된 벤젠 라디칼을 나타낸다.

[0062] 특히 유리하게는, 모액이 공정에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 상이한 전구체들을 반응에 제공할 수 있음이 밝혀졌다. 특히, 전이 금속(M)의 방향족 리간드들의 정확한 성질은, 이들 리간드가 낮은-치환도의 단일고리 방향족 화합물의 동일한 화학 계열에 속하는 한, 중요하지 않다. 유리하게는, 초기 반응물로부터 유도된 CVD 반응의 부산물의 반응기로의 재도입이 가능하고, 이는 반응기 출구에서 수집된 생성물이 심지어 상이한 화학적 구조를 갖는 경우에도 그러하다. 초기 모액의 순도는 중요한 점은 아니며, 이는 10%까지의 유도 화합물들을 함유할 수 있는 상업용 용액을 사용할 수 있게 한다. 공정 자체에서 이들 유도 화합물을 재활용하는 것이 가능하기 때문에, 후속 증착에 사용될 재활용된 모액은 전구체로서 상이한 비스(아렌)를 함유할 것이다.

[0063] 따라서, 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 모액은 상이한 일반 화학식 $(Ar)(Ar')M$ 의, 특히 상이한 일반 화학식 $(Ar)(Ar')M_0$ 의, 금속(M)을 포함하는 비스(아렌) 유형의 수 가지의 전구체의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0064] 예를 들어, 금속이 특히 제로 산화 상태인 크롬인 경우, 전구체는 비스(벤젠) 크롬(화학식 $Cr(C_6H_6)_2$ 의 BBC로 알려짐), 비스(에틸벤젠)크롬(화학식 $Cr(C_6H_5Et)_2$ 의 BEBC로 알려짐), 비스(메틸벤젠)크롬(화학식 $Cr(C_6H_5Me)_2$) 및 비스(큐멘)크롬(화학식 $Cr(C_6H_5iPr)_2$), 또는 이들의 혼합물과 같은 샌드위치 크롬 화합물이 될 수 있다. 그것은 또한 Ar과 Ar'이 상이한 화학식 $(Ar)(Ar')Cr$ 의 비대칭 유도체일 수 있거나; 또는 이들 화합물 중 하나가 풍부할 수 있는 이들 비스(아렌)크롬 화합물의 혼합물일 수 있다. 이들 전구체는 모두 약 300°C부터 분해된다. 600°C보다 높은 분해 온도를 나타내는 전구체들은 후술하는 이유로 용매의 분해를 방지하기 위해 배제된다. 선행하는 크롬 전구체들의 화학식은, 그 내부의 크롬을 특히 제로 산화 상태인 다른 전이 금속들(M) 중 하나로 교체함으로써 전이 금속(M)을 포함하는 전구체로 전환될 수 있다. 원소 M_0 를 포함하는 비스(아렌) 유형의 전구체는 따라서, 화학식 $M_0(C_6H_6)_2$, $M_0(C_6H_5Et)_2$, $M_0(C_6H_5Me)_2$, 또는 $M_0(C_6H_5Pr)_2$ 의 적어도 하나의 화합물로부터 선택될 수 있다.

[0065] 오로지 BBC만이 분말 형태로 존재한다. 이것은 용액의 형태로 주입될 수 있지만, 그 농도는 탄화수소 용매에서 낮은 용해도로 인해 신속히 제한된다.

[0066] 예로서 언급된 다른 전구체들은 액체이고, 용매없이 직접 주입될 수 있지만, 증착물의 미세 구조를 제어하는 것은 더 어렵다. 따라서 용액 내에서의 이들의 사용은 상기 모액의 농도, 주입 조건의 더 양호한 조정 및 결과적으로 물리적 특성의 광범위한 변화를 가능하게 하므로 바람직하다.

[0067] 전이 금속(M)을 포함하는 비스(아렌) 유형의 전구체의 모액 중의 농도는 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 내지 $4.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (순수한 전구체의 농도), 일반적으로 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 내지 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 전형적으로 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 이다.

[0068] 전구체 화합물의 용매는 본 발명에 따른 증착 공정의 만족스러운 구현에 중요한 역할을 한다. 그것은 모든 다음의 화학적 및 물리적 기준을 충족시키는 것이 바람직하다:

[0069] - 증발기에서 플래시 증발을 가능케하기 위해 비등점이 증발기의 온도보다 낮다.

[0070] - 증착 구역에 사용된 용매의 균열에 의한 증착물의 산화를 피하기 위해 산소를 함유하지 않는다.

[0071] - 온도와 압력의 표준 조건 하에서 용액과 액체의 전구체에 대해 화학적으로 불활성이다. 본 설명에서, 표준 조건은 대기압 및 25°C의 온도이다.

- [0072] - 방향족 성질일 때 화학적으로 근접한 전구체들을 효율적으로 용해시킨다.
- [0073] - 반응기의 출구의 유출물에서 용매를 회수하는 목적으로 가능한 많은 임의의 오염을 제한하기 위해 반응기에서 크게 분해되지 않는다.
- [0074] 따라서, 용매는 표준 조건 하에서 액체이고, 150℃ 미만의 비등점 및 600℃ 초과 분해 온도를 갖는 일반 화학식 C_xH_y 의 단일고리 방향족 탄화수소인 것이 바람직하다.
- [0075] 용매는 유리하게 전구체 화합물의 리간드의 것에 근접한 화학 계열, 즉 "아렌(arenes)"으로 알려진 방향족 탄화수소의 화학 계열에 속한다. 이는 반응기를 통과하는 동안 전구체가 열적으로 분해되어 리간드를 차례로 방출하기 때문이다. 따라서 반응의 부산물은 본질적으로 자유로운 아렌들(arenes)이고, 이들은 용매와 화학적으로 근접하거나, 실제로 용매와 동일하기 때문에 용매와 더 잘 혼합된다. 이러한 이유로, 반응기 출구의 유출물에서 수집된 화합물들(전구체, CVD 반응의 부산물 및 용매)은 일반적으로 모든 방향족 탄화수소이다. 2 내지 4 개의 탄소 원자를 포함하고, 방향족 용매의 분해에 기인한 알칸/알켄 유형의 지방족 부산물들은 아마도 소량으로 존재할 것이다. 이후 상세하게 기술되는 바와 같이, 표준 조건 하에서 기체인 이들 화합물들은 액체인 부분을 갖는 수집된 화합물과는 대조적으로, 공정의 단계 c)에서 수집되지 않을 것이다.
- [0076] 따라서, 본 발명에 따라, 용매는 바람직하게는 벤젠으로부터 또는 메틸, 에틸 또는 이소프로필 기로부터 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 기들로 치환된 벤젠으로부터 선택된다.
- [0077] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에 따라, 용매는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 메시틸렌(1,3,5-트리메틸벤젠) 또는 이들의 혼합물이다. 그러나 실제로 벤젠은 특히 알려진 발암물질로서 높은 독성으로 인해 배제된다.
- [0078] 기관 상에 경질 금속 코팅(즉, 금속 또는 합금 유형)의 증착을 얻는 것이 요구될 때, 바람직하게는 탄소-혼입 억제제가 모액에, 예를 들어 비스(아렌) 유형의 전구체의 모액에서 1 내지 10%, 예를 들어 2%의 몰 농도와 동일한 농도로 첨가된다.
- [0079] 이 첨가제, 바람직하게는 염소-함유 또는 황-함유 첨가제는 전구체의 방향족 리간드의 이중 분해를 방지하거나 제한하는 역할을 한다. 이는, 금속-리간드 결합물의 해리 도중에 탄화수소 리간드의 일부가 기관 표면의 촉매 효과 하에서 분해되어, 전이 금속과 결합한 탄소가 탄화물 또는 혼합 탄화물 유형의 세라믹을 형성하는데 기여하기 때문이다. 소량의 탄소가 또한 단계 b) 동안 전이 금속(M)과 함께 증착될 수 있으나, 심지어 억제제의 존재 하에서도 탄화물을 형성하지는 않는다.
- [0080] 이것은, 본 발명에 따른 공정의 대안적인 구현예에서, 상기 모액이 전이 금속(M) 또는 전이 금속(M)의 합금으로 구성된 보호 재료를 얻기 위하여, 산소 원자가 없고 600℃ 초과 분해 온도를 갖는 염소-함유 또는 황-함유 첨가제를 추가로 함유하는 이유이다. 표준 조건들 하에서, 이 첨가제는 더욱이 모액에서 혼화될 수 있다.
- [0081] 위에서 지정한 바와 같이, 반응기에 도입된 화합물(자체 또는 부산물)이 DLI-MOCVD에 의한 증착 반응에 영향을 미치지 않고 재활용될 수 있는 것이 유리하다. 따라서, 첨가제는 바람직하게 티올기 또는 적어도 하나의 염소로 치환된 단일고리 방향족 탄화수소이다. 보다 바람직하게, 첨가제는 티오 페놀(C_6H_5SH) 또는 헥사클로로벤젠(C_6Cl_6)이다.
- [0082] 본 발명의 공정의 증착 조건들에 관해, 반응기의 챔버는 300℃ 내지 600℃의 증착 온도로 가열되어 비스(아렌) 금속 유형의 전구체를 분해하지만, 반면에, 용매를 분해시키지는 않는다: 이는 반응기 및 그 벽, 실제 심지어 기관상에서 바람직하지 않은 부산물의 생성 및 증착을 방지하거나 적어도 제한한다.
- [0083] 피복될 기관이 금속(예를 들어, 합금 또는 천연 금속으로 이루어진)으로 구성되면, 증착 온도는 일반적으로 금속 기관의 기계적 강도가 저하되는 온도(예를 들어, 550℃의 내열 온도)를 초과하지 않는다. 이러한 주의 사항은 금속 기관의 가능한 변형이나 상 변환을 방지한다.
- [0084] 반응기는 전구체를 함유하는 모액의 기화로부터 가스 유출물의 분획을 수집하는 단계 c)에서 유출물의 추출까지 증착의 주요 단계를 수행하기 위해 감압하에 놓인다. 감압은 일반적으로 수 Torr에서 수십 Torr이다. 이들은 따라서 고 진공 장비 품목을 필요로 하는 산업용 PVD 공정의 대략 10^{-3} Torr 내지 10^{-4} Torr의 압력의 관점에서 중간 정도로 감압된 압력이다.
- [0085] 따라서, 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 기화 및 증착의 단계 b) 및 유출물의 상기 분획을 수집하는 단계 c)는, 반응기 챔버의 분위기가 1 Torr 내지 50 Torr(즉, SI 단위로, 133 Pa 내지 6666 Pa) 및 선택적으로 13

Pa 내지 7000 Pa의 감압된 증착 압력이 되도록 수행된다.

- [0086] 본 발명의 증착 공정의 단계 a) 및 b)의 종결시, 보호 재료로 구성된 보호 코팅이 기판을 덮는다. 이 보호 재료는 탄화물, 합금 또는 금속의 형태로 하나 이상의 전이 금속(M)을 함유할 수 있다.
- [0087] 보호 재료를 구성하는 전이 금속(M)의 탄화물은 모액 중에 탄소-혼입 억제제가 없는 상태에서 얻어진다. 이것은 CrC, WC, NbC, MoC, VC 또는 HfC 유형의 탄화물 또는 화학량론적인 화학식 Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , Mo_2C , Mn_3C , V_2C 또는 V_4C_3 의 탄화물 일 수 있다. 이들이 화학량론적 지수들(CrC, WC, NbC, MoC, VC 또는 HfC 유형의 탄화물의 경우)을 포함하지 않을 때, 이들의 지정은 정의된 화학양론 화학식이 아니라 공통 표기법에 해당하는데, 왜냐하면 전이 금속(M)의 이들 탄화물이 탄소의 양이 당업자에게 공지된 한계 내에서 변할 수 있는 삽입 탄화물들이기 때문이다. 예를 들어, CrC는 일반적으로 " CrC_x "로 표시될 수 있는 크롬 탄화물을 나타내고: 계수 x는 탄화물이 3 가지의 안정한 크롬 탄화물의 화합물들($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2) 중 하나의 화학양론을 정확히 갖지 않음을 나타낸다. 그 조성은 Cr_7C_3 에 근접하지만, Cr_3C_2 의 조성과 중간이다.
- [0088] 전이 금속(M)을 포함하는 탄화물은 또한 본 설명에서 언급된 바와 같이 전이 금속(M)의 합금의 탄화물, 선택적으로 혼합 탄화물일 수 있다.
- [0089] 보호 재료를 구성하는 전이 금속(M)의 합금은 전이 금속(M)의 기본 합금인 것이 바람직하다.
- [0090] 전이 금속(M)의 합금 또는 그의 기본 합금은 Cr, Nb, V, W, Mo, Mn, Hf 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 전이 금속(M)을 포함하는 당업자에게 공지된 임의의 합금일 수 있다. 바람직하게, 특히 크롬/바나듐 합금, 크롬/니오븀 합금, 크롬/바나듐/니오븀 합금 또는 크롬/몰리브덴 합금으로부터 선택된 크롬-기반 합금이다.
- [0091] 전이 금속(M)의 합금은 모액에 상이한 유기금속 전구체를 혼합함으로써 얻어 질 수 있다: 예를 들어, 크롬/바나듐 합금을 얻기 위해, 모액은 크롬을 포함하는 비스(아렌) 유형의 전구체 및 바나듐을 포함하는 비스(아렌) 유형의 전구체를 포함하고, 예를 들어 대응하는 크롬/바나듐 합금의 화학양론적 크롬/바나듐 비율에 대응하는 이들 2 가지의 전구체들 사이의 몰비에 따라 각각의 전구체가 모액에 존재한다.
- [0092] 보호 재료를 구성하는 금속은 일반적으로 천연 형태(또는 실질적으로 순수한 형태)의 전이 금속(M)이고, 이는 바람직하게 크롬, 바나듐, 니오븀 또는 몰리브덴일 수 있다.
- [0093] 전이 금속(M)을 포함하는 보호 물질은 제조 불순물들을 함유할 수 있다. 이러한 불순물들의 특성 및 함량은 일반적으로 산업 금속 또는 세라믹 재료의 불순물들의 전형적인 특성 및 함량이다. 일반적으로, 불가피한 불순물들의 함량은 200ppm 미만, 바람직하게는 100ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50ppm 미만이다.
- [0094] 반응기를 통과하는 가스들은 상류에 도입된 가스들이다. 반응기의 출구에서, 가스 유출물은 전구체 분자들, 소모되지 않거나 열분해되지 않은 용매(및 적절하다면 염소-함유 또는 황-함유 첨가제)를 포함한다. 유출물은 또한 전구체의 방향족 부산물들, 특히 용매와 동일한 방향족 계열인 전구체로부터 유래되는 해리된 자유 리간드들을 포함한다. 이들은 완전히 혼화될 수 있는 기본 용매에 혼입되고, 그 다음 그들 자체가 용매로서 작용한다.
- [0095] 놀랍게 그리고 특히 유리하게, 저온의 반응기 출구에서의 화합물들의 대부분은 전구체 또는 용매인 초기 화합물의 화학 구조와 유사하거나 동일한 화학 구조를 갖는 단일고리 방향족 분자들이다. 따라서 그들을 저장하는 것, 즉 단계 c) 도중에 이들을 수집하는 것이 유리하다. 이들은 온도와 압력 조건의 결과로서 반응기 출구에서 기체이지만, 표준 조건에서 액체이다. 이와 같이 수집된 혼합물은 자용액으로 알려진 용액을 형성하고, 이러한 자용액은 코팅 공정의 단계 a)에서 사용될 수 있는 새로운 모액으로서 반응기의 공급 탱크 내로 도입될 수 있다.
- [0096] 그러나, 유출물은 또한 열적 분열에 의해 방향족 분자들로부터 유도된 화합물들, 및 또한 전구체와 기판의 반응의 부산물들을 포함한다. C_6 방향족 화합물들의 분해로부터 초래되는 이들 단편들은 본질적으로 C_2 내지 C_4 알칸, 알켄 또는 알킨 유형의 경질 지방족 탄화수소이다. 자용액을 형성하고자 하는 화합물들을 효율적으로 수집하기 위해, 방향족 화합물과 경질 탄화수소 사이의 응축 온도의 차이를 이용할 수 있다. 유익한 엔티티들(따라서 본질적으로 아렌들)은 용융점에 의해 구별될 수 있다: 따라서 이들은 미리 한정된 온도 간격 내에서 응축을 일으킬 수 있는 디바이스에 의해 단계 c)에서 수집될 수 있다. 경질 탄화수소들은 비록 보조적인 양이지만 제거될 수 있다.
- [0097] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 단계 c)에서, 반응기 출구에서 상기 단편의 수집하는 것은 반응기의 출구에서 유출물에 존재하는 엔티티들의 선택적인 응축 동작을 포함한다.

- [0098] 선택적인 응축에 의해 소비되지 않은 전구체 및 소비되지 않은 용매 및 CVD 반응의 방향족 부산물들을 포획하기 위한 적절한 디바이스는 예를 들어 극저온 트랩이다. 액체 질소의 비등점까지 떨어질 수 있는 이러한 유형의 트랩은 가스상이 파이프를 통과하도록 하는 부분으로 구성되고, 파이프는 충분히 냉각되어 이들 엔티티들이 응축되게 한다. 이는 재순환될 가스 엔티티들을 응축 및 응고시키는데 적절한 온도 범위, 바람직하게는 -200°C 내지 -50°C 에서 조절될 수 있다. 온도는 선택된 극저온 욕조에 의존하고(과냉각 에탄올 트랩에 대해 -100°C 및 액체 질소 트랩에 대해 약 -200°C), 조절 가능하다(예를 들어, 연구물 "Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press"에 공개된 데이터 표를 참조할 수 있다).
- [0099] 바람직하게는, 본 발명에 따라, 유출물에 존재하는 엔티티들의 선택적 응축은 -200°C 내지 -50°C 의 온도에서 극저온 포획에 의해 수행된다.
- [0100] 이러한 극저온 포획 작업이 시스템에서 주요한 감소된 압력에서 일어나기 때문에, 후속적으로 불활성 가스 유입구를 통해 진공을 파괴하고, 주변 온도로 복귀시키는 것이 권고될 수 있고, 이는 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 따라서 자용액인 액체 분획은 저장된다.
- [0101] 따라서, 본 발명에 따라, 상기 응축된 분획은 표준 온도 및 압력 조건으로 복귀되고, 자용액을 형성하는 액상에 남아있는 엔티티들은 유지된다. 이들 부분에 대해 가스상 엔티티들은 제거되었고: 이것은 가볍고 휘발성이 큰 지방족 탄화수소로서 이들이 극저온 트랩을 통해 다른 엔티티들보다 훨씬 덜 효율적으로 포획되기 때문이다. 이들은 선택적 응축 도중에 부분적으로 제거된다. 그후, 표준 상태 하의 가스 상태에 있기 때문에, 이들은 극저온 트랩을 갖춘 진공 펌프에 의해 쉽게 운반된다.
- [0102] 이것은, 유출물의 재료의 대부분이 그것을 재활용하기 위해 포획되기 때문에 중요한 이점을 나타낸다. 재활용될 개체의 포획은 예를 들어 후속 분석(현장 밖의 진단)을 수행하기 위해 표본추출 목적으로 수행될 수도 있다.
- [0103] 반응 중에 형성된 작은-크기의 엔티티들은 그 양과 특성에서 다양하지 않다. 반응기 출구에서 포획된 유출물들이 a) 소비되지 않은 전구체, b) 열분해되지 않은 모액의 용매, 및 c) 자유 리간드(선택적으로 염소-함유 또는 황-함유 첨가제)의 혼합물인 것이 실험적으로 확인되었다. 리간드들의 분해로부터 유도된 몇 가지 유기 화합물들은 매우 소량으로 존재할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 공정의 단계 c)의 종결시, 모액의 전구체/용매 비율보다 명백히 낮은 전구체/용매 비율을 특징으로하는 자용액이 획득되지만, 증착 메커니즘에 영향을 미칠 수 있는 다른 유기금속 소스는 실질적으로 없다. 이 결과는 예측할 수 없었는데, 왜냐하면 비스(아렌) 유형의 전구체와 같은 유기금속 화합물들의 분해가 많은 부산물들의 형성을 초래하고, 이들 중 일부는 방출되는 금속과 재결합하여 특히 열적 거동이 매우 상이한 새로운 화합물을 제공할 수 있다는 것이 일반적으로 받아 들여지기 때문이다. 일반적인 경우와는 달리, 전구체의 분해로부터 유래하는 모든 금속이 반응기에서 형성된 화합물과의 반응 없이, 코팅의 증착에 참여한다는 것을 주목할 만하다. 따라서 새로운 유기금속 유도체가 반응 중에 형성되지 않는다.
- [0105] 증착 동작(본질적으로 본 발명의 증착 공정의 단계 a) 및 b)에 의해 구성됨)의 종결시, 포획된 자용액은 제2 증착 동작(비 연속 모드)에서 또는 자동화될 수 있는 루프 재활용 시스템(연속 모드)에서 재사용될 수 있다.
- [0106] 이것은 수집된 자용액이 본 발명의 증착 공정에서 재사용 및 재활용될 수 있는 전구체를 함유하기 때문이며, 이것은 자용액 중의 전구체의 최종 농도가 모액의 초기 농도보다 낮더라도 재사용될 수 있다.
- [0107] 저장된 자용액에서의 전구체의 이러한 최종 농도를 알기 위해, 선택적으로 CVD 장비의 항목에 포함된 인-라인 디바이스의 형태로, 교정 라인과의 비교를 수반하는 분광색도계 방법이 사용될 수 있다.
- [0108] 본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 반응기의 출구에서 상기 분획을 수집하는 단계 c)에 이어서 획득된 자용액 중의 전구 물질의 농도를 측정하는 단계 c1)이 뒤따른다.
- [0109] 이러한 측정의 결과에 따라, 예를 들어 본 발명의 증착 공정의 단계 b)에 따른 보호층의 증착 속도를 변경하기 위해 모 용액 중의 전구체의 농도가 조절될 수 있다. 농도의 이러한 조정은 모액을 재구성하기 위해 도입되는 자용액에 순수한 전구체를 첨가하는 것, 또는 새로운 모액을 보충하기 위해 순수한 전구체를 직접 공급 탱크에 첨가하는 것으로 구성될 수 있다.
- [0110] 따라서, 본 발명에 따른 공정은 단계 d)에서, 공급 탱크에 공급된 자용액의 농도의 함수로서 전구체 농도의 조절 동작 d0)을 포함할 수 있다.
- [0111] 대안적으로, 농도가 아니라 수집된 전구 물질의 양에 기초하는 것이 가능하다. 이 경우, 원하는 양의 반응물을

도입하는 자용액의 일정 부피가 공급 탱크로 도입된다. 이러한 마지막 방식의 진행은 편리하다. 이것은 전구체의 농도가 반응 동역학의 중요한 파라미터가 아니라는 것을 보여주는 시험에 의해 가능해진다.

- [0112] 본 발명의 특정 구현예에 따라, 증착 공정은 비 연속적 방식의 배치 방식으로 수행될 수 있다. 이 경우, 단계 c)의 종결시 수집된 자용액이 저장되고, 후속적으로 새로운 기관의 처리를 위해 공급 탱크에 공급된다. 이러한 처리가 즉시 수행되지 않는다면, 용액은 만족스러운 저장 조건을 갖는 저장 탱크에 놓인다: 상기 분획을 수집하는 단계 c) 다음에 획득된 자용액의 저장 단계 c2)가 뒤따를 수 있다. 이러한 저장은 산화되지 않는 한, 불활성 분위기 하의 예컨대 아르곤 압력 또는 다른 건조 가스(예를 들어, N_2)의 압력 하의 빛을 배제한 냉장 컨테이너에서 이상적으로 수행된다.
- [0113] 저장된 자용액은 초기에 사용된 모액보다 전구체가 덜 집중되므로, 수집된 전구체의 양은 일반적으로 새로운 증착 동작을 수행하기에는 불충분하다. 그 후, 전구체는, 초기 모액의 사용 동안 얻어지는 두께, 일반적으로 적어도 $1\ \mu m$ 인 두께와 유사한 두께를 갖는 새로운 증착물을 위한 충분한 자용액을 갖기 위해, 적어도 2회의 CVD 증착 동작들 동안 (예를 들어 선택적 응축에 의해) 포획되어야 한다. 상이한 증착 동작들 동안 생성된 자용액들은, 새로운 증착 작업을 위한 모액을 탱크에 공급하기에 충분한 양의 전구체를 축적하기 위해 유리하게 저장될 수 있다.
- [0114] 유리하게, 본 발명에 따른 증착 공정의 단계 a) 내지 c)는 순차적으로 N번 반복될 수 있고, 이의 종결시 N 가지의 자용액들이 저장되고, 이어서 단계 d)는 단계 a)에서 사용될 수 있는 새로운 모액을 얻기 위해 상기 N 가지의 자용액들을 공급 탱크에 공급함으로써 수행된다.
- [0115] 대안적으로, 본 발명의 또 다른 특정 구현예에 따라, N 가지의 용액들이 수집될 때 저장될 수 있는 상술한 바와 같은 비연속 모드에 따라 증착 공정이 수행되고, 이어서 단계 d)가 후속적으로 수행된다.
- [0116] 일단 저장된 새로운 모액의 원하는 양에 대략 도달하면, 전구체의 농도가 정량 분석에 의해 결정되고 선택적으로 조절될 수 있다. 후속적으로, 새로운 모액을 함유하는 탱크는 새로운 증착 동작을 위해 주입 시스템에 직접 연결될 수 있다. 적절하다면, CVD 증착 반응기는 주입 시스템에 연결된 탱크에 존재하는 순수한 용매로 미리 세척된다. 따라서, 본 발명의 증착 공정의 단계 c) 및 d)의 이점들 중 하나는 유기금속 전구체의 손실을 최소화하고, 이는 환경 영향을 개선시키고 전체적으로 DLI-MOCVD 공정의 비용을 감소시킨다.
- [0117] 비연속 모드에서, 보호 코팅은 이중의 다층 보호 코팅을 형성하기 위해 상이한 조성들 또는 특성들의 수 가지의 층들로 유리하게 구성될 수 있다. 이후 이러한 코팅은 일반적으로 증착 공정의 일 사이클 동안 증착된 각각의 단일 층의 순차 증착을 수행하는 공정에 의해 얻어진다. 따라서, 각 층의 증착은 정지 시간, 예를 들어 1분 내지 10분만큼 분리될 수 있다. 이러한 정지는 화학 증기 증착 반응기를 정화하기 위해 이용될 수 있다.
- [0118] 특히 공업적인 관점에서 유리한 또 다른 구현예에 따라, 본 발명의 증착 공정은 연속적으로 수행된다. 이 경우 수집된 엔티티로부터 특히 선택적인 응축에 의해 획득된 자용액은 반복적으로 재사용된다. 이것은 이들 엔티티가 특히 방향족 리간드들의 분해 부산물과 비교하여 낮은 휘발성의 화합물이기 때문에 단계 c)에서 수집된 가스 유출물의 분획에서 연속적으로 추출될 수 있기 때문이다. 이들은 이러한 이유로 인해 예컨대 극저온 트랩의 선택적 응축에 의해 쉽게 분리될 수 있다.
- [0119] 이러한 대안적인 형태에 따라, 단계 c)에서 획득된 자용액은 화학 증기 증착 공정 중에 공급 탱크 내로 연속적으로 공급된다. 단계 c) 및 d)는 순환 루프를 보장하기 위해 자동 시스템에 의해 제어될 수 있다. 디바이스는 압력 변화 "라인"에 의해 극저온 트랩의 저압 영역으로부터 가압 공급 탱크까지 통과시킬 수 있다.
- [0120] 재활용은 채용된 화학 시스템과 관련되어 있기 때문에 CVD 증착 공정에 보편적으로 적용될 수 있는 것은 아니다. 이것은 본 발명의 증착 공정에서, DLI-MOCVD 유형의 증착과 관련된 분자 전구체의 특정하고 올바른 선택에 의해서만 가능해진다.
- [0121] 획득된 만족스러운 결과는, 증착된 코팅들의 화학적 및 구조적 특성이 전구체의 조성 또는 주입된 모액의 용매와 독립적으로 동일하거나 매우 근접하고, 이는 실험적으로 확인되었기 때문에 더욱 놀랍다. 이들 코팅의 물리적 및 기계적 특성들은 또한 유사하지 않더라도 적어도 비교 가능하다. 마지막으로, 그리고 예기치 않게, 본 발명의 증착 공정의 수율을 실질적으로 100%까지 매우 크게 증가시키는 것이 가능하다는 것이 입증되었다. 이러한 수율 덕분에, 보호층들은 매우 두꺼운 보호 코팅을 형성하기 위해 본 발명의 공정으로 기관 상에 연속적으로 증착될 수 있다.
- [0122] 따라서, 보호 코팅은 특히 기관의 보호를 촉진시키기 위해, $1\ \mu m$ 와 $50\ \mu m$ 사이, 바람직하게는 $10\ \mu m$ 와 $50\ \mu m$ 사이의

평균 두께를 가질 수 있다.

[0123] 단층 또는 다층(조성이 균일하거나 이질적인) 보호 코팅은 본 발명의 증착 공정으로 증착될 수 있다. 단층 또는 다층 보호 코팅에서, 각각의 보호층은 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$, 실제로는 $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 대안적으로, 적어도 하나의 보호층은 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0124] 보호 코팅은 1 내지 50 가지의 보호층들을 포함 할 수 있다.

[0125] 유기금속 화합물의 실질적으로 0의 배출로 초래되는 환경 영향의 개선과는 별도로, 전체 비용에 크게 기여하는 유기금속 전구체를 절약함으로써 공정 비용은 크게 감소된다.

[0126] 본 발명의 증착 공정의 종결시 수집된 유출물들로부터 준비된 용액을 경제적으로 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이는 이들 용액이 조성에서 복잡하고 DLI-MOCVD에 의한 표면 처리를 위한 전구체의 소스이기 때문이다. 위에서 지적한 바와 같이, 이들은 이들이 초래되는 공정내의 루프에서 직접 사용될 수 있거나, 또는 이후의 사용을 위해 저장될 수 있다. 이미 언급한 장점 이외에도, 이들은 따라서 특정 상업적 이점을 취한다. 이것은 특히 공기와 습기에 민감한 것으로 가정되는 비스(아렌)크롬 유형의 유기금속 전구체에 대한 이점을 갖는다. 반면에, 그들은 용액에 있을 때 대기에 덜 반응한다. 따라서 이러한 이유로, 재활용된 용액들은 전구체에 대해 보호 효과를 갖는다.

[0127] 본 발명의 공정은 동일한 특성 또는 상이한 특성들의 다층 층들로서 단일 또는 나노구조 형태로 생산될 수 있는 보호 코팅을 증착하는 것을 가능하게 한다. 이것은, 300°C 내지 600°C , 또는 적어도 대략 550°C 의 온도에서 열처리를 견딜 수 있다면, 상이한 금속(합금, 등), 세라믹(탄화물) 또는 비금속(예: 다결정 실리콘) 기관들, 또는 또 다른 재료들의 기관 위에 증착될 수 있다. 이러한 기관들은, 공구들, 자동차 산업, 항공 산업, 미소전자 산업 또는 예를 들어 광전지 산업과 같은 에너지와 관련된 기술들의 분야들과 같은 다양한 산업 분야를 위한 것이다.

[0128] 따라서, 본 발명에 따라, 피복될 상기 기관은 금속(즉, 일반적으로 완전히 또는 본질적으로 천연 금속으로 구성됨), 합금, 세라믹 또는 실리콘으로 제조된 부품이 될 수 있다. 기관은 또한 대략 550°C 에서의 열처리를 견디는 다른 재료로 제조될 수 있다.

[0129] 본 발명의 다른 요지들, 특징들 및 이점들은, 첨부된 도면을 참조하여 예시 적으로 그리고 제한 없이 제공되는 본 발명의 공정의 특정 구현예들에 대한 하기의 설명에 특정될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0130] 도 1은 증착-없는 석영 슬라이드(블랭크) 및 톨루엔 단독(비스(에틸벤젠)크롬 전구체 없이)의 주입 도중에 500°C , 600°C , 750°C 및 800°C 에서의 처리 후의 투광도에서 UV/가시 스펙트럼을 도시한다.

도 2는 열분해 온도의 함수로서 도 1의 투광도의 스펙트럼에서 측정된 500nm 파장의 흡광도의 강도(intensity)의 변화를 나타낸다.

도 3은 UV/가시 분광색도계에서의 BEBC에 대한 교정 라인을 나타낸다.

도 4는 새로운 전구체(fresh precursor)와 재활용된 전구체(recycled precursor)를 통해 획득된 코팅의 미세 구조의 비교를 도시한다(단면도).

도 5는 새로운 전구체 및 재활용된 전구체를 통해 획득된 코팅의 미세 구조의 비교를 도시한다(평면도).

그림 6은 새로운 전구체(상부)와 재활용된 전구체(하부)를 통해 획득된 코팅의 에너지-분산 스펙트럼(EDS)의 비교를 도시한다.

도 7은 새로운 전구체(상부) 및 재활용된 전구체(하부)를 통해 획득된 비정질(amorphous) 크롬 탄화물로 만들어진 코팅의 X-선 회절도의 비교를 도시한다.

도 8은 본 발명의 증착 공정의 구현에 적합한 DLI-MOCVD 디바이스의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0131] 본 발명의 공정의 특정 구현예들은 용매로서 취해진 톨루엔 중의 2가지의 전구체들(BBC 또는 BEBC)의 분해에 의한 크롬(크롬 탄화물 또는 크롬 금속)에 기초한 코팅의 증착에 관한 것이다.

실시예 1 : 크롬 탄화물의 증착

크롬 탄화물(CrC)의 코팅의 증착은 다음 조건 하에서 수행되었다:

주입 조건:

- 주입기의 개방 시간 : 0.5 ms

- 주파수 : 10Hz

반응물 : BEBC (5g)

용매 : 톨루엔 (50ml)

캐리어 가스 : N₂(500sccm의 유속, 즉 표준 조건 하에서 500 cm³/min)

증착 시간 : 20 분

반응기에서의 증착 온도 : 450℃

증착 압력 : 50 Torr

증발기에서 기화 온도 : 200℃

극저온 트랩의 온도 : -120℃

회수된 자용액의 양 : 30ml

두 실험들(N1 및 N2)은 BEBC 모액으로 수행되었다. 이들 실험의 종결시, 두 가지의 자용액들은 CVD 반응기의 출구에서 회수된 가스상 유출물의 분획의 극저온 포획에 의해 수집되었다.

제3 실험에서, 회수된 두 가지의 자용액은 결합되어 제3 증착 동작(N3)을 수행하기 위한 전구체의 소스로서 사용된 재활용 모액을 형성한다.

N1 및 N2에 대해, 증착물의 두께는 전형적으로 5μm이다. 대략 1.5μm 두께의 증착물은 N3이 종결시 얻어진다. N1 및 N2에 대한 BEBC의 농도가 결정되었고, 수율이 계산되었다(표 1 참조).

표 1

No.	주입된 용액 (ml)	주입된 용액 내의 [BEBC] (g/ml)	회수된 자 용액 (ml)	자 용액 내 의 [BEBC] (g/ml)	전구체에 대한 수율(%)
N1	55	0,078	30	0,031	60 %
N2	50	0,083	30	0,034	59 %
N3	30+30	0,040	35	너무 낮아, 측정되지 않음	N/A

실시예 2 : 전구체의 재활용을 통한 크롬 금속의 증착

크롬 금속(Cr)의 코팅의 증착은 다음 조건 하에서 수행되었다:

주입 조건:

- 주입기의 개방 시간 : 0.5 ms

- 주파수 : 10Hz

- [0155] 반응물 : BEBC (5g)
- [0156] 용매 : 톨루엔 (50ml)
- [0157] 첨가제 : 티오펜올 C_6H_5SH (첨가제/전구체 몰비 = 2%)
- [0158] 캐리어 가스 : N_2 (유속 500 sccm)
- [0159] 증착 시간 : 1 시간
- [0160] 반응기에서의 증착 온도 : $450^\circ C$
- [0161] 증착 압력 : 50 Torr
- [0162] 증발기 내의 기화 온도 : $200^\circ C$
- [0163] 극저온 트랩의 온도 : $-100^\circ C$
- [0164] 자용액의 회수량 : 30ml
- [0165] 60ml의 자용액을 회수하기 위하여 두 번의 실험이 필요했다. 이렇게 재활용된 모액은 동일한 조건 하에서 제3 증착 동작을 수행하기 위해 CVD 반응기로 재주입되었다 : 대략 $1\mu m$ 의 보호 코팅이 얻어진다.
- [0166] **실시예 3 : 용매의 선택 : 톨루엔**
- [0167] 톨루엔이 본 발명에 따른 공정에서 용매로서 사용될 수 있는지를 연구하기 위해, 공정에 의해 이용되는 온도 범위 내에서 및 DLI-MOCVD에 의한 실제 증착 조건에 비교될 수 있는 유체 역학 조건 하에서 분해되지 않는 것을 확인하였다.
- [0168] 시험은 CVD 반응기에 톨루엔만을 주입하여 수행되었다. 석영 슬라이드는 샘플 홀더상의 CVD 반응기의 챔버 내에 위치되고, 각각의 증착 후에 UV/가시 투광도 스펙트럼이 기록된다. 반응기의 여러 온도가 $500^\circ C$ 내지 $800^\circ C$ 에서 시험되었다. 획득된 스펙트럼은 도 1에 제공되었다. 탄소 증착을 거치지 않은 대조 슬라이드의 스펙트럼이 또한 제공되었다(블랭크).
- [0169] $500nm$ 의 파장에서 평균 투광도는 반응기의 상이한 온도에 대해 플로팅되었다. $600^\circ C$ 이상에서 석영 슬라이드가 탄소의 얇은 필름을 형성한 후에 불투명 해지기 때문에 투광도는 감소한다. 도 2에서 볼 수 있듯이, $750^\circ C$ 에서 두드러지고, $800^\circ C$ 를 향해 더 강하게 표시되는 상태에서 톨루엔이 이 온도($600^\circ C$)에서 분해되기 시작한다는 것을 믿는 것은 정당하게 한다.
- [0170] 결과적으로, 톨루엔은 온도가 $600^\circ C$ 를 초과하지 않는 증착에 적합한 용매이다.
- [0171] 또한, 이 결과로부터, 비스(아렌)크롬 전구체가 벤젠 리간드의 방출로 분해될 때, 벤젠 리간드는 균질한 상태에서 $600^\circ C$ 미만에서 분해되지 않는다고 믿을 수 있다.
- [0172] **실시예 4 : 전구체의 분석**
- [0173] 사용된 용액들의 전구체 농도를 결정하기 위한 많은 기술들이 존재하며, 모두 수행하는데 다소 신뢰할 수 있고 문제가 있다. CVD 증착 반응기에 초기에 주입된 모액의 전구체 농도는 알려져 있다. 재활용된 자용액의 농도는 결정되어야 한다.
- [0174] 이를 위해 BBC와 BEBC의 농도는 UV 범위 내의 $315nm$ 에서의 흡광도 밴드의 변화에 의해 결정되고, 이는 분광광도계에 의해 모니터링된다(Douard, A., Institut Carnot CIRIMAT. 2006, INP Toulouse). 이 흡광도 밴드는 전구체 분자의 크롬-리간드 결합에 의해 야기된 $M(4e2g) \rightarrow L(5e2g)$ 의 전하-이동 전이에 해당하고, 이러한 결합은 코팅 성장 메커니즘의 초기 상태에서 분해될 것이다.
- [0175] 이의 원리는 다음과 같다. 농도를 흡광도에 관련시키는 비어-람버트(Beer-Lambert) 법칙은:
- [0176] $A = \epsilon * C * l$ 이고,
- [0177] 여기서,
- [0178] A : $315nm$ 에서의 용액의 흡광도;
- [0179] ϵ : 전구체의 몰 흡광 계수;

- [0180] C : 전구체의 농도;
- [0181] l : 셀의 길이이다.
- [0182] 교정 라인을 구성하기 위하여, BEBC 또는 BBC 용액들의 알려진 농도는 이들의 흡광도 측정과 관련된다(도 3 참조). 임의의 용액의 농도는 후속적으로 UV/가시 분광광도계에 의해 결정될 수 있다: 측정된 흡광도는 교정 라인을 사용하여 농도와 직접 관련된다.
- [0183] CVD 반응기의 극저온 트랩의 수율에 대한 접근 또한 가능하다. 반응기 출구에서 소량의 자용액을 회수함으로써, 그 농도는, 필요하다면 자용액을 전구체 용액이 풍부하도록 결정하여 자용액을 후속적으로 시스템에 재주입하기 위하여, 결정될 수 있다. 자용액의 흡광도는 자용액의 회수를 위한 회로에 광 셀을 통합하여 라인 내에서 측정할 수 있다: 이것은 비파괴 분석 방법이다.
- [0184] **실시예 5 : 다양한 기관 상에서 얻어진 코팅**
- [0185] BBC 또는 BEBC 전구체의 분해에 의한 크롬 탄화물 또는 크롬 금속의 성장을 설명하는 명확한 어떠한 기본 메커니즘도 제시되지 않았고, 어떠한 것도 반응 메커니즘에 대한 톨루엔의 영향보다 더 많이 설명되지 않았다. 또한 600°C 미만의 동작 온도에서 사용할 수 있는 데이터는 거의 없다.
- [0186] 본 발명의 공정이 원하는 특성을 나타내는 보호 필름들 및 코팅들을 증착하는 것을 가능하게 한다는 것이 실험적으로 입증되었다.
- [0187] **A) 필름의 특성은 주입된 용액의 전구체 농도에 의존하지 않는다.**
- [0188] 파라미터들의 다양한 변화는 주입된 용액의 전구체 농도, 그리고 더 나아가 반응기로 보내지는 반응 가스 상의 농도가 달라지게 할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 공정에 의해 증착된 필름들은 비교 가능하다. 따라서 다음 파라미터들이 테스트되었다:
- [0189] - 사용된 전구체의 특성 : BEBC;
- [0190] - 캐리어 가스의 유속에 대해 주입된 용액의 비율을 변경하는 주입 파라미터들 : 1Hz 내지 20Hz의 주파수; 0.5ms 내지 5ms의 개방 시간;
- [0191] - 전구체와 용매의 상대적인 양 : $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 내지 $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 의 전구체 농도.
- [0192] 새로운 전구체를 기반으로 한 용액 및 재활용된 전구체를 기반으로 한 용액을 주입하는 것은 필름의 특성을 변화시키지 않는다(아래 참조). 이는 Cr_7C_3 에 근접한 조성을 갖는 비정질 크롬 탄화물 유형의 획득된 보호 코팅들의 조성들이 항상 유사하기 때문이다. 모폴로지는 균일한 비정질 필름의 전형적인 미세 구조, 완전히 조밀하고 매우 평탄한 보호층에 대해 동등하다.
- [0193] 분광광도계에 의한 색도 분석은, 재활용된 전구체를 기반으로 하는 모 용액이 증착된 필름들의 품질에 대한 영향 없이 새로운 전구체에 기초한 모액보다 전구체가 약 60% 덜 농축되었다는 것을 측정할 수 있게 하였다.
- [0194] 또한, 이들 특징이 전구체/용매 비율과 무관하다는 사실은, 톨루엔 대신에 시클로헥산을 이용한 (용매를 통한) DLI-MOCVD 증착과 마찬가지로 MOCVD 증착(용매를 통하지 않는)이 또한 비교될 수 있다는 것을 나타낸 이전 결과들과 일치한다. 이는 용매가 전구체의 분해 메커니즘에 관여하지 않으며 공정 도중에 자체적으로 분해되지 않는다는 사실과 일치한다.
- [0195] **B) 모폴로지, 미세구조(SEM, 거칠기)**
- [0196] 새로운 또는 재활용된 모액으로부터 획득된 보호 코팅의 미세 구조는 모든면에서 주사 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰 중에 유사하다. 도 4에 도시된 바와 같이 각 코팅은 시료의 전체 표면적에 걸쳐 밀집되고, 조밀하며, 두께에서 균일하다.
- [0197] Si 기판과의 계면은 윤곽이 뚜렷하다. 또한, 평면도(도 5 참조)에서 주요 이질성이 없지만 적은 수의 표면 오염 요소를 갖는 동일한 매우 평탄한 외관을 갖는다. 재활용된 용액의 농도가 낮기 때문에, 새로운 전구체를 통해 획득된 최대 두께는 재활용된 전구체를 통한 것보다 훨씬 더 크다. 많은 전구체가 반응기에서 소비되기 때문에, 극저온 트랩을 사용하여 오로지 작은 부분만이 회수된다.
- [0198] **C) 조성(EDS, EPMA)**

- [0199] EDS 스펙트럼도 비교 가능하며, 새로운 전구체 또는 재활용된 전구체의 두 경우에서 산소를 통한 약간의 오염을 볼 수 있다. 도 6의 스펙트럼에서 볼 수 있는 바와 같이, 크롬과 탄소의 피크는 동일한 강도를 갖는다.
- [0200] 전자 탐침 미소분석(영어 약어 "EPMA"로 알려짐)의 분석을 통해 발견된 원소 조성은 새로운 또는 재활용된 전구체를 통해 준비된 샘플들 사이의 눈에 띄는 어떠한 불균형도 드러내지 않는다:
- [0201] - BEBC-500℃(비정질) : $\text{Cr}_{0.67}\text{C}_{0.33}$ 및 $\text{C/Cr}=0.49$ 에서 표준화된 $\text{Cr}_{0.65}\text{C}_{0.32}\text{O}_{0.03}$
- [0202] - BEBC-450℃(비정질) : $\text{Cr}_{0.66}\text{C}_{0.34}$ 및 $\text{C/Cr}=0.52$ 에서 표준화된 $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.33}\text{O}_{0.03}$
- [0203] - 재활용된 BEBC-450℃(비정질) : $\text{Cr}_{0.68}\text{C}_{0.32}$ 및 $\text{C/Cr}=0.48$ 에서 표준화된 $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.30}\text{O}_{0.05}$
- [0204] 나머지에 대해, C/Cr 비율은 Cr_7C_3 에 대해 0.43, Cr_3C_2 에 대해 0.66의 값을 갖는다. 따라서 관찰된 평균 조성은 Cr_7C_3 에 매우 근접한다.
- [0205] **D) 구조(XRD)**
- [0206] X-선 회절(XRD)에 의한 분석은 대략 $2\theta=42^\circ$ 에 중심을 둔 넓은 언덕(hump)에 의해 입증되는 바와 같이 코팅이 항상 비정질(amorphous)임을 도시한다. 새로운 및 재활용된 전구체로부터 출발하는 증착에 대해 얻어진 회절도의 예들이 도 7에 제공되었다. 대략 $2\theta=69^\circ$ 에 중심을 둔 넓은 언덕은 실리콘 기판 상의 배리어로서 작용하는 비정질 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 층의 특징이다. 그것은 노출된 기판 상에 제공되고, 그 기여도는 증착물이 더 얇을 때 더 크다 (재활용된 전구체를 함유하는 모액의 경우).
- [0207] **E) 기계적 특성 : 경도 (나노압입)**
- [0208] 나노압입 디바이스는 베르코비치(Berkovich) 유형의 압입자(피라미드의 면들 중 하나의 수직과 높이 사이의 각도가 65.27° 인 삼각형 기반 피라미드)를 구비한다. 측정은 제10의 규칙에 따라 수행된다: 압입자는 코팅 두께의 10분의 1 미만만큼 구동된다. 측정주기는 3 단계로 수행된다:
- [0209] - 30초 동안 최대 하중까지 하중을 증가시킨다;
- [0210] - 30초 동안 최대 하중을 유지한다;
- [0211] - 30초 동안 언로드(unload)한다.
- [0212] 나노압입 측정은 새로운 전구체($3.5\mu\text{m}$ 의 두께) 및 재활용된 전구체($1\mu\text{m}$ 의 두께)로부터 시작하여 코팅된 샘플에 대해 수행되었다. 측정 및 분석 소프트웨어에 의해 이루어진 계산은 0.2인 코팅의 프와송 계수(Poisson coefficient)를 고려한다. 경도 및 영률의 측정치들은 표 2에 제공되었다.
- [0213] 재활용된 전구체로부터 시작하여 증착된 코팅에 대해 발견된 값들은 경도에 대해서는 높지만 영률에 대해서는 더 낮다. 어떤 경우든지 이들은 매우 단단한 코팅에 대해 예상되는 값과 일치한다.

표 2

샘플	경도 (GPa)	영률 (GPa)	부하 (mN)	두께에 비례한 구동 (nm)
CrC 3,5 μm	25	294	4	~ 100 (3 %)
	21	296		
	21	292	3	
	24	280		
평균	23	291		
CrC 1 μm "재활용된"	32	260	3	~ 90 (9 %)
	33	279		
	26	240		
	31	257		
평균	31	259		

[0214]

[0215]

실시예 6 : DLI-MOCVD에 의한 증착을 위한 디바이스

[0216]

본 발명의 공정의 증착 단계 a) 및 b)의 수행에 적합할 수 있는 DLI-MOCVD에 의한 증착을 위한 장치는, 예를 들어, 문헌 W02008009714의 주요 특징에 기술되었다.

[0217]

단계 a) 내지 d)에 따른 본 발명의 증착 공정으로 보호 코팅의 증착을 위해 사용될 수 있는 DLI-MOCVD 디바이스는 주로 공급 탱크, 증발기, 주입기, CVD 반응기 및 그 디바이스에서 재활용을 위해 자용액을 수집하는 유닛을 포함한다. 이러한 DLI-MOCVD 디바이스는 도 8을 참조하여 보다 구체적으로 기술된다.

[0218]

가압 공급 탱크(1)는 주입기(2)에 모액을 공급한다. 주입기(2)는 일반적으로 상용 펄스 주입 시스템, 예를 들어 디젤 자동차 주입기로 구성된다.

[0219]

주입기(2)의 개방 및 폐쇄는 컴퓨터-제어될 수 있고, 이는 모액의 증발기(3)로의 주입을 가능하게 한다.

[0220]

증발기(3)는 대체로 수직인 CVD 증착 챔버(10) 위에 동축으로 위치되고, 챔버(10) 안으로 나온다.

[0221]

캐리어 가스 공급 라인(4)은 주입기(2)의 출구 옆에 증발기(3)에서 나온다. 캐리어 가스의 스트림은 증발기(3)로부터 CVD 증착 챔버(10)로 기화된 모액을 운반한다. 증착 챔버(10)의 입구에서 배플(8)은 증발기(3)의 출구에서 가능한 미기화 방울들을 정지시키고, 구멍들이 뚫린 스크린(9)은 가스 스트림을 균일하게 분배한다. 이 스크린(9)은 CVD 증착 챔버(10)에서 가스 스트림의 양호한 분포를 가능하게 하고, 이는 코팅의 양호한 표면 상태 및 얻어지는 두께의 균일성에 기여한다.

[0222]

슬라이드 밸브(5)는 증발기(3)를 CVD 증착 챔버(10)의 나머지에서 분리시킬 수 있다: 따라서, 슬라이드 밸브(5) 아래에서 제한된 체적은 적절한 CVD 반응기를 포함하고, 반응기 안에는 피복될 기관이 놓이는 서셉터(13)를 발견할 수 있다.

[0223]

슬라이드 밸브(5) 위의 부가적인 파이프(6)는 예를 들어 탄소-혼입 억제제와 같은 반응성 가스의 도달을 가능하게 한다. 슬라이드 밸브(5) 위의 추가 파이프(7)는 증발기(3)를 정화 또는 세정하는 사이클 동안 증발기(3)가 펌핑 배출될 수 있게 한다. 추가 파이프(6, 7)의 연결이 이루어지는 칼라(14) 및 CVD 반응기의 입구에서 슬라이드 밸브(5)는 증발기(3)의 온도에 근접한 온도로 가열된다.

[0224]

보호층은 CVD 반응기에서 기화된 모액으로부터 시작하여 기관 상에 증착된다.

[0225]

DLI-MOCVD에 의한 증착의 이러한 반응의 종결시, CVD 증착 챔버(10)의 출구에서 출구 파이프(12)는 반응 도중에 생성된 가스상 유출물의 일부를 수집한다. 이 분획은 비스(아렌) 유형의 소비되지 않은 전구체, 전구체의 방향족 부산물 및 용매, 실제 적절하다면 심지어 탄소-혼입 억제제를 포함한다.

[0226]

출구 파이프(12)는 (예를 들어, 극저온 트랩과 같은) 선택적 응축 유닛(14) 상에 나오는데, 여기서 기체 유출물

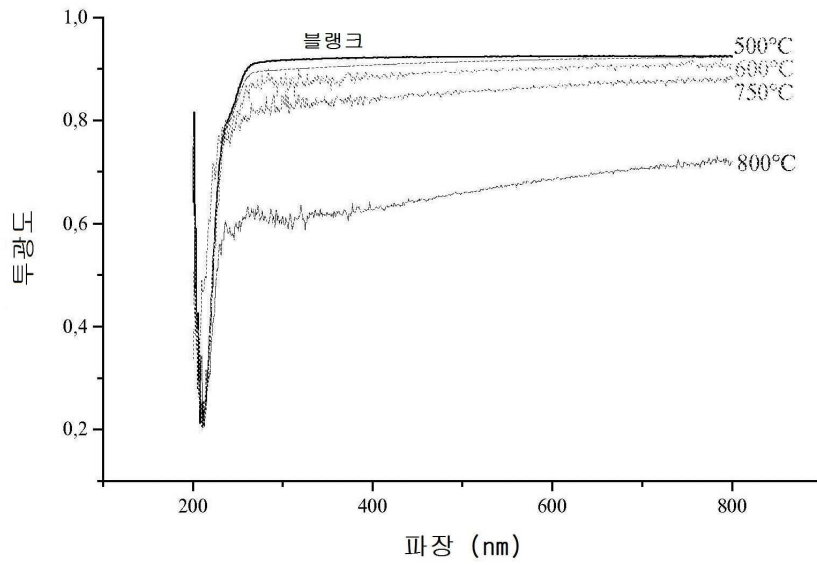
의 분획의 주요 바람직하지 않은 화합물(특히 경질 탄화수소)은 자용액을 생성하기 위하여 제거된다.

[0227] 본 발명의 증착 공정이 연속적으로 수행될 때, 파이프(15)는 이와 같이 생성된 자용액을 공급 탱크(1)에서 재사용하기 위해 연속적으로 송출한다. 그 다음에, 새로운 모액은 본 발명의 증착 공정의 새로운 주기에서 사용하기 위하여 형성된다.

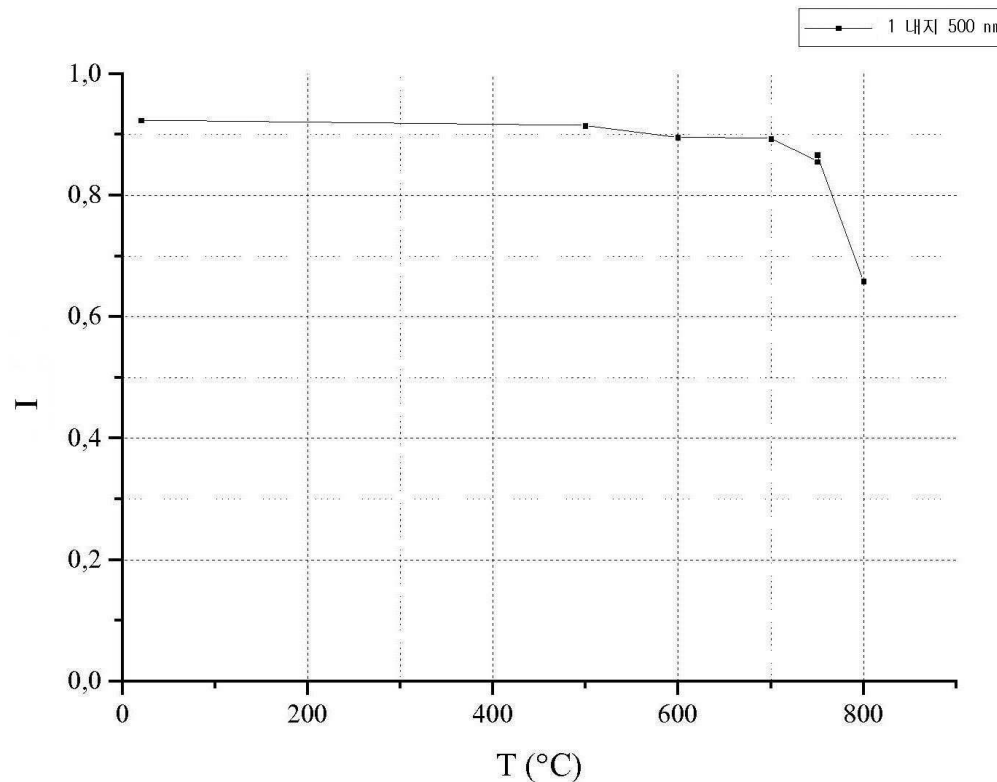
[0228] 보조 펌프(11)는 예를 들어 새로운 증착 전에 DLI-MOCVD 장치 전체를 정화하기 위하여 사용될 수 있다.

도면

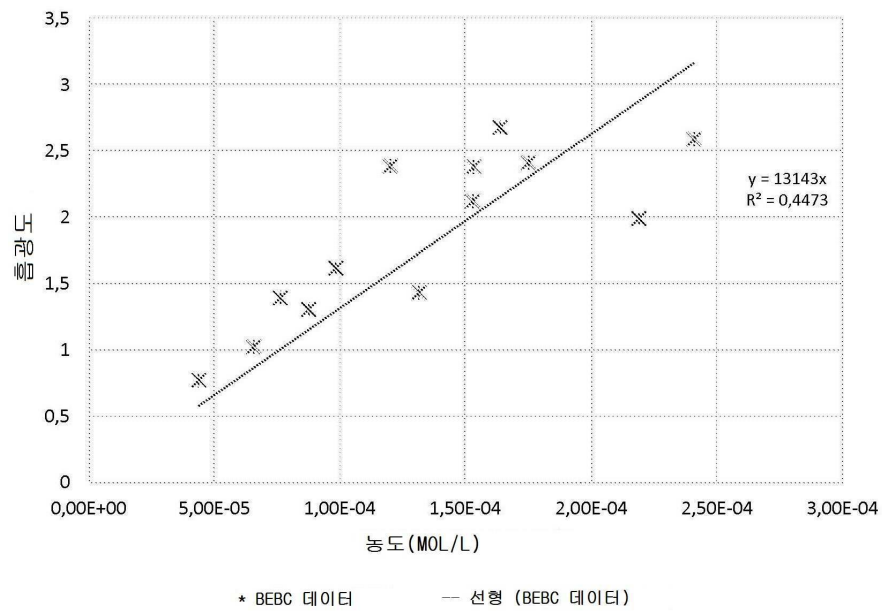
도면1



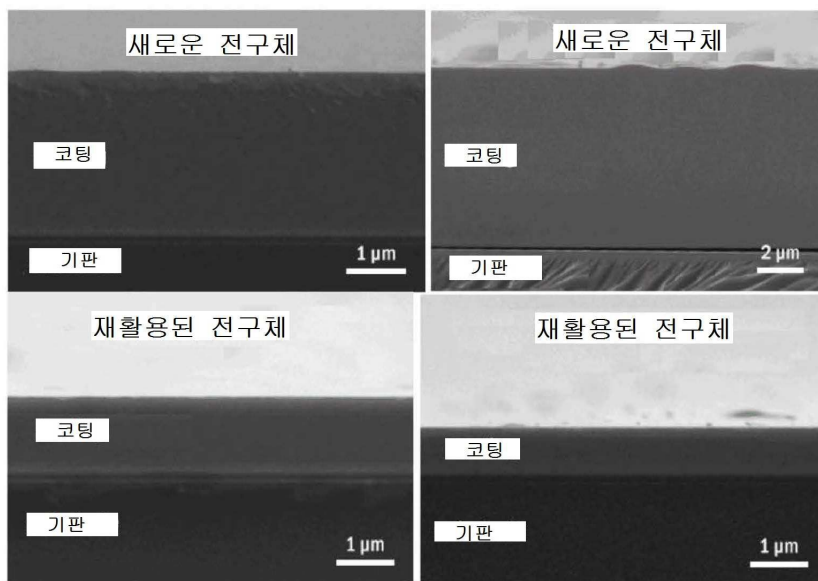
도면2



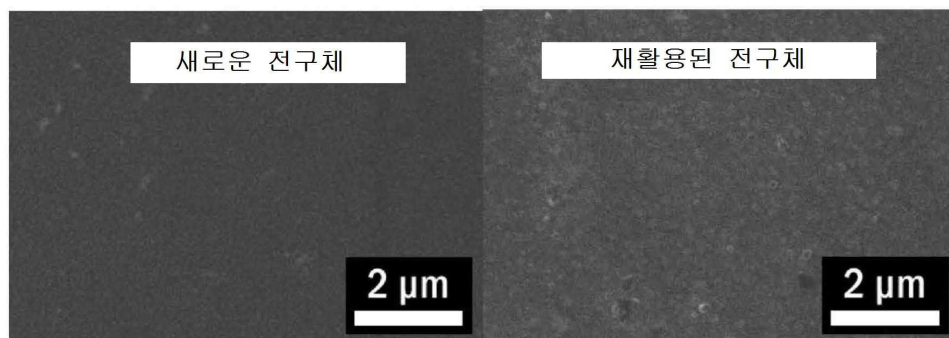
도면3



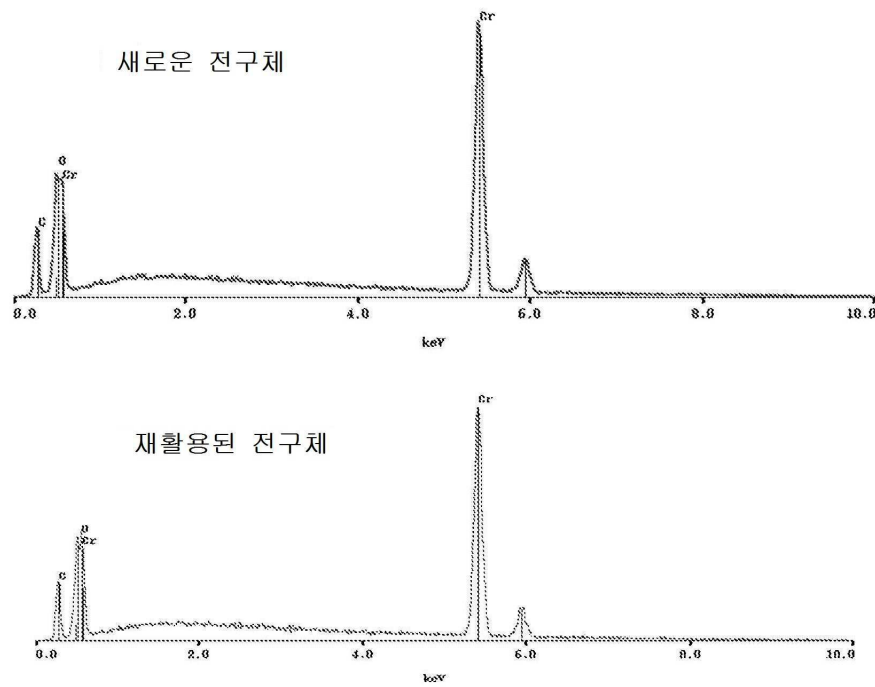
도면4



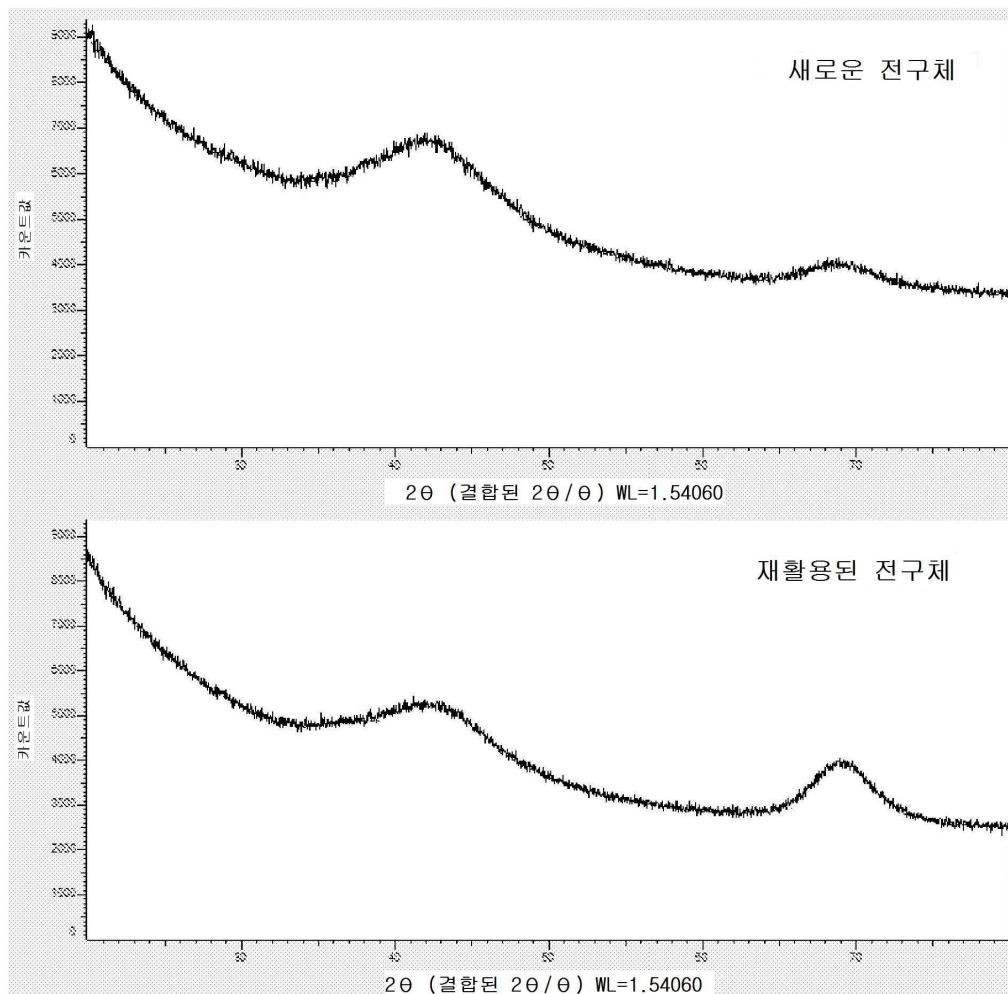
도면5



도면6



도면7



도면8

