

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0031136  
C23C 4/04 (2006.01) (43) 공개일자 2006년04월12일

(21) 출원번호 10-2004-0080035  
(22) 출원일자 2004년10월07일

(71) 출원인 한국과학기술연구원  
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 석현광  
서울 도봉구 방학1동 720-16 삼성래미안아파트 108동 101호  
김기배  
서울 성북구 하월곡동 두산아파트 124동 703호  
손명찬  
서울 구로구 개봉3동 276-27  
홍경태  
서울특별시 노원구 중계2동 경남아파트 2동 705호

(74) 대리인 박장원

심사청구 : 있음

(54) 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 및 그 제조방법

요약

본 발명은 반도체/LCD 제조 시 사용되는 진공 플라즈마 챔버 및 그 내부 부품의 보호막으로서 열용사에 의한 금속 및 세라믹 혼합 코팅막을 제공한다. 상기 혼합층은 열용사에 의해 형성되는 코팅막의 균열발생, 기공 발생, 코팅막의 박리 현상 등이 방지되어 진공 플라즈마 챔버 및 그 내부 부품의 내식성을 향상시키고, 수명을 연장시켜 제품 신뢰성을 더욱 확보할 수 있게 한다.

대표도

도 6

색인어

열용사, 혼합 코팅층, 균열, 박리

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 반도체/LCD 제조 장비의 하나인 플라즈마 식각 장비의 챔버 및 그 내부의 수직 단면도이다.

도 2는 플라즈마 용사 장비의 플라즈마 건 부분을 도시한 것이다.

도 3a 및 3b는 열용사 기술에 의해 형성된 산화물 코팅막의 균열 사진이다.

도 4는 열용사 기술에 의해 코팅된 불완전 충전 산화물 코팅막의 표면 관찰 사진이다.

도 5는 금속과 세라믹을 혼합하여 열용사 코팅한 금속/세라믹 혼합 코팅막의 단면 사진이다.

도 6은 열용사 코팅 중 금속 분말과 세라믹 코팅 분말의 주입 속도를 점진적으로 변화시켜 제조한 금속/세라믹 혼합코팅(경사 코팅) 층의 단면 사진이다.

도 7은 금속과 세라믹을 혼합하여 열용사 코팅할 때 모재의 굽힘 정도를 측정된 결과이다.

도 8은 금속분말과 세라믹 분말의 주입 속도를 점차로 변화시키면서 열용사 코팅(경사코팅)할 때 모재의 굽힘 정도를 측정된 결과이다.

도 9는 금속 모재에 세라믹 분말을 열용사 코팅했을 때 모재의 굽힘 정도를 측정된 결과이다.

도 10은 금속 분말 주입구와 세라믹 분말 주입구가 각각 설치되고 분말 주입 위치가 서로 다른 플라즈마 건 및 분말 주입 시스템을 도시한 것이다.

도 11은 세라믹 분말 주입구가 플라즈마 건 내부에 설치되고 이와 별도로 금속 분말 주입구가 설치된 플라즈마 건 및 분말 주입 시스템을 도시한 것이다.

도 12는 내측면을 코팅해야 하는 진공 플라즈마 부품의 일례를 도시한 것이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

반도체/LCD 제조 또는 기타 초미세 형상 구현을 위한 공정 분야에서 진공 플라즈마 챔버들이 사용되고 있다. 그 예로서 기관 위에 플라즈마를 이용한 화학적 증착법으로 증착막을 형성하는 PECVD(plasma enhanced chemical vapour deposition) 장비, 물리적인 방법으로 증착막을 형성하는 스퍼터링 장비 그리고 기관 또는 기관 위의 코팅된 물질을 원하는 패턴으로 식각하기 위한 건식 식각 장비 등에 진공 플라즈마 챔버 등이 있다.

진공 플라즈마 챔버 내에서는 고온의 플라즈마가 발생하여 챔버 및 그 내부 부품의 수명이 단축될 뿐만 아니라, 챔버 및 그 부품의 표면으로부터 특정 원소 및 오염 입자가 발생하여 챔버를 오염시킬 소지가 높다. 특히, 플라즈마 식각 장비의 경우 플라즈마 분위기에 F, Cl를 포함하는 반응성 가스를 주입하므로 챔버 내벽 및 그 내부 부품은 매우 심각한 부식성 환경에 놓이게 된다. 이러한 부식은 챔버 및 그 내부 부품의 수명 단축, 오염 물질 및 입자 발생에 의한 최종 제품의 불량률 증가에 의한 제품의 품질 저하, 부품 교체/세정을 위한 조업 중단에 따른 생산단가 상승 등의 심각한 문제를 야기한다.

도 1에 도시한 플라즈마 건식 식각 장비를 예로 들어 진공 플라즈마 챔버의 부식 문제에 대하여 구체적으로 설명한다.

플라즈마 건식 식각 장비는 예를 들어 반도체 웨이퍼 또는 LCD용 유리 등의 기관 또는 그 기관 위에 형성된 박막의 특정 위치를 식각하여 기관위에 원하는 회로 또는 형상을 구현하는데 사용된다.

상기 장비의 구성 부품 및 그 운용 원리를 살펴보면 다음과 같다. 식각 가스는 가스 분산관(13)에 설치된 구멍(14)을 통해 챔버 내부로 유입된다. 상부 전극(2)과 하부 전극(9)에 RF 전류를 가하여 플라즈마를 발생시켜 유입된 식각 가스의 반응성을 증가시킨 후, 이를 기관 지지대(8) 위에 놓인 기관(15)에 충돌시켜 기관 또는 그 위에 입혀진 막의 일부를 식각하게 된

다. 상기 식각 가스의 예로는  $C_4F_8$ ,  $C_5H_8$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CF$ ,  $CF_2$ ,  $CF_3$ ,  $CF_4$ ,  $SF_6$ ,  $NF_3$ ,  $F_2$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  등 F를 포함하는 가스와  $Cl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $HCl$  등 Cl를 포함하는 가스,  $HBr$ ,  $Br_2$ ,  $CF_3Br$  등 Br를 포함하는 가스 및 기타  $SiN_4$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $H_2$  등의 가스 중 하나 또는 그 이상을 혼합한 가스 등이 있다.

상기 상부 전극(2)은 평판 또는 코일 형태를 취할 수 있으며, 절연창(3) 윗면에 설치되는 것이 바람직하지만 진공 챔버 내부에 설치될 수도 있다. 상기 가스 분산관(13)은 식각 가스를 챔버 내로 고루 분산시키기 위해 가스 노즐, 가스 링 등이 일체형으로 형성되거나 이종 몸체로 부가될 수 있으며, 경우에 따라서는 기관 지지대(8)에 구비될 수도 있다.

또한, 챔버 벽체(1)가 식각 가스 및 플라즈마 분위기에 직접 노출되는 것을 방지하기 위하여 원통형 또는 일정한 각도로 기울어진 원뿔형 등의 라이너(11)를 구비할 수 있다. 또한 상기 라이너(11)는 상부 챔버와 하부 챔버를 각각 보호하기 위해 별도의 2개 부품으로 나누어져 제작될 수 있다. 상기 라이너의 표면 온도를 상온 이상의 온도(바람직하게는 상온에서  $300^{\circ}C$  사이)로 일정하게 유지하기 위해 라이너 가열 장치(12)를 구비하여 라이너(11)를 가열함으로써 식각 시 발생한 오염물질이 라이너에 부착되지 않고 가스 상태로 챔버 하부의 연결 포트(7) 또는 챔버 하부에 별도로 제공된 통로(도면에 미도시)를 통해 진공 펌프로 제거되도록 할 수 있다. 상기 챔버에는 상기 라이너(11)를 고정 시키기 위해 별도의 내부 지지대(5)와 외부 지지대(6)가 설치될 수 있다.

상기 라이너(11)와 기관 지지대(8) 사이의 빈 공간을 통해 플라즈마가 유출되는 것을 막기 위해 플라즈마 스크린(10)이 구비될 수 있다. 상기 스크린(10)에는 식각 가스 및 에칭 반응물 등이 진공 펌프 쪽으로 이동할 수 있도록 다수의 구멍이 설치될 수 있다.

반도체 웨이퍼 및 LCD용 유리 기관 등 식각 대상물인 기관(15)을 챔버 내부로 이송하기 위한 기관 이송 통로(도면 미도시)가 챔버 벽체(1), 내외부 지지대(5,6) 및 라이너(11) 중 하나 또는 그 이상의 측면을 관통하여 설치되어 기관(15)의 투입 및 제거에 소요되는 시간을 줄일 수 있다.

상기 기관(15)은 고정척(16)에 의해 기관 지지대에 고정되는데, 최근에는 정전기력을 이용한 고정척이 널리 이용되고 있다. 상기 기관(15)을 둘러싸고 있는 포커스 링(17)은 챔버 내부에서 발생한 플라즈마가 기관(15) 전체에 걸쳐 균일하게 조사되도록 하는 역할을 한다.

이상의 플라즈마 식각 장치의 운용 원리 및 그 구성부에 대한 설명은 일례일 뿐이며, 상기 장비의 구조 및 그 구성 부품은 다양하게 변형될 수 있을 뿐만 아니라 그 종류도 상기한 부품에 한정되지 않는다는 것은 주지의 사실이다. 실례로 도 1에는 도시되지 않았으나 진공 플라즈마 챔버 내에 구비되는 부품으로 기관 전송 모듈, 리프트 시스템, 로드락, 도어 시스템, 로봇 아암, 팩스너 등이 있다.

상기 식각 장비의 챔버 및 그 내부 부품은 반도체/LCD 제조 공정 중 챔버 내부의 극한적인 분위기에 의해 화학적/물리적 손상을 입게 된다. 기관의 일부 또는 전면에 식각 공정에 의하여 물리-화학적 충격을 가하여 손상을 입힌 후 손상된 부분을 제거되는 것과 마찬가지로 챔버 내부 벽면 및 내부 부품도 동일한 과정에 의해 손상을 입게 된다. 즉, 챔버 및 내부 부품은 플라즈마에 의해 활성화된 반응 가스에 의해 화학적 공격(chemical attack)을 받게 된다. 동시에 이온화된 가스 입자가 RF 전자기장에 의해 가속되어 부품의 표면을 폭격(Ion bombardment)하는 물리적 공격(physical attack)에 의해 손상된다.

이와 같이, 챔버 및 내부 부품이 상기한 과정에 의해 손상될 경우 일차적으로 식각 장비의 일부를 교체 또는 세정/보수하여야 하므로 추가 비용이 소요되며, 추가적으로 교체 또는 세정/보수를 위해 공정 라인을 정지하여야 하므로 제품의 공정 시간이 증가하게 된다. 뿐만 아니라 손상된 챔버 및 내부 부품의 표면에서 발생한 오염 물질이 식각하고자 하는 웨이퍼 또는 LCD 유리 기관을 오염시킬 경우 반도체 및 LCD의 불량률이 증가하게 된다.

종래의 진공 플라즈마 챔버 및 그 내부 부품의 부식을 막기 위한 대표적인 방법에 대하여 설명하면 다음과 같다.

진공 플라즈마 챔버 및 내부 부품은 내식성, 가공성, 제작 용이성, 가격, 절연성 등 많은 특성을 고려하여 선택되며, 일반적으로 챔버 소재로는 스테인레스 합금이나 알루미늄 합금이 사용된다. 챔버는 구조 등에 의해 일체형으로 제작한 후 내부를 가공하여 일체형으로 제작하는 것이 바람직하나 생산성 및 제조 단가를 고려하여 여러 개의 부분으로 가공된 후 조립될 수 있다. 챔버용 소재인 금속은 일반적으로 내식성이 낮으므로 플라즈마 및 화학성 가스에 대해 내구성을 갖도록 하기 위하여 용사(Thermal spray)에 의해 세라믹(예를 들어,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $AlC$ ,  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $TiC$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $BxCy$ ,  $BN$ ,  $SiO_2$ ,  $SiC$  등) 코팅 막을 형성하는 경우가 있다.

도 2는 열용사 코팅 장비의 핵심부인 플라즈마 건의 개략도이다. 플라즈마 건(20)의 운용 원리를 설명하면 다음과 같다. 가스 주입구(21)를 통해 유입된 플라즈마 가스(Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He 등)는 고전압 직류 고전력(통상적으로 30-100KV, 400-1000A)이 인가된 음극(22)과 양극(24) 사이의 간극을 통과하면서 주입 가스의 일부가 해리되어 5,000 ~ 15,000 °C의 고온 플라즈마 불꽃(flame)(25)을 형성한다. 음극(22)은 플라즈마 발생부인 음극 끝부분의 침식을 방지하기 위하여 통상적으로 텅스텐 또는 텅스텐 강화된 금속재료를 사용하며, 양극(24)은 구리 또는 구리합금으로 제작되며 그 내부에 냉각통로(23)를 구비하여 고온의 플라즈마에 의해 양극의 수명이 단축되는 것을 방지한다.

플라즈마 열용사법에 의해 금속, 세라믹 등 다양한 소재의 표면에 동종 또는 이종 소재를 코팅할 수 있으며, 코팅재료로는 분말(powder) 또는 선(wire)으로 제조된 금속 또는 세라믹을 사용한다. 일반적으로는 코팅하고자 하는 재료를 분말 형태로 제조한 후 분말 주입구(27)를 통해 고온의 플라즈마 불꽃(25) 속으로 주입한다. 분말 주입구(27)는 지지대(26)에 의해 플라즈마 건에 고정된다. 분말 주입구(27)를 통해 주입된 분말은 고온의 플라즈마 불꽃에 의해 완전 용융되거나 일부 용융된 상태로 고속(200 ~ 700m/s)으로 코팅 대상물(30) 방향으로 비행하여 코팅막(29)을 형성하게 된다.

산화물 세라믹 소재를 플라즈마 열용사 코팅할 경우 대기 중에서 작업하여도 무방하나 고온에서 산화반응을 일으키거나 쉽게 분해되는 금속소재 또는 카바이드, 나이트라이드 등의 소재는 진공/저압 챔버 내에서 플라즈마 열용사 코팅을 수행하는 것이 권장된다.

그런데, 상기 열용사에 의한 코팅막은 실제 반도체/LCD 제조 공정에서 발생하는 문제들을 해결하기에 미흡하다. 도 3a 및 3b는 열용사에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 막의 표면을 확대한 사진으로, 미세한 균열이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 열용사에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅막에서 미세 균열은 반응가스의 확산 통로로 제공될 수 있으며, 외부의 물리적/화학적 충격으로부터 모재를 보호하지 못하는 결함으로 작용할 수 있다.

도 4는 비정상적인 조건에서 코팅된 열용사에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 확대 사진으로서, 열용사 코팅 시 플라즈마 Flame에 주입된 분말이 충분히 가열되지 못하거나 또는 이들 입자가 충분한 비행 속도에 도달하지 못한 상태에서 모재의 표면에 적층되었을 때 나타나는 현상을 보여주고 있다. 충분한 밀도를 갖지 못하는 열용사 코팅막에서는 충분히 밀착되지 못한 분말과 분말의 경계면을 통해 반응 가스가 쉽게 내부로 이동하게 되며, 또한 반도체 공정 또는 세정 시 가해지는 물리적/화학적 충격에 의해 코팅막이 쉽게 손상되게 된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 내식성이 향상되고 부품의 수명을 연장시킬 수 있는 진공 플라즈마 챔버 및 그 내부 부품용 코팅막을 제공하는데 있다.

특히, 본 발명은 열용사 코팅에서 불가피하게 발생하는 코팅층의 균열 및 기공 형성, 모재와의 접착력 저하 등을 해결할 수 있는 새로운 방법 및 이에 따른 코팅막을 제공하는데 목적이 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 진공 플라즈마 챔버 또는 그 내부 부품으로 사용되는 소재를 모재로 하고, 상기 모재 표면에 열용사에 의하여 형성된 금속분말과 세라믹 분말 혼합 코팅층을 포함하여 구성되는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막을 제공한다.

또한, 본 발명은 진공 플라즈마 챔버 또는 그 내부 부품으로 사용되는 소재를 코팅 대상인 모재로 하고, 플라즈마 건에 금속 분말 및 세라믹 분말을 주입하여 상기 모재 표면에 열용사에 의하여 금속과 세라믹의 혼합 코팅층을 형성하는 것을 포함하여 구성되는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법을 제공한다.

본 발명은 열용사 코팅층의 내부 균열 및 기공 형성을 효과적으로 방지하고, 모재와의 접착강도를 증가시키며, 작업 속도를 향상시키기 위한 기술로서, 금속(대표적으로 Al, Fe 및 그 합금) 모재 표면에 산화물 코팅막이 형성된 소재로 제조된 챔버 및 그 내부 부품 제조에 적용될 수 있다.

열용사 코팅은 일반적으로 고온의 플라즈마 불꽃에 금속 또는 세라믹 분말을 주입하여 가열한 후 완전 용융 또는 반응용된 상태에서 모재의 표면에 적층하여 피막을 형성하는 기술이다. 이 때 사용되는 분말은 10 ~ 100 마이크로미터 크기의 단일 체 분말이거나 수십 나노미터 ~ 수 마이크로미터의 1차 미세분말을 상기 크기로 응집시킨 응집 분말일 수 있다. 상기 단일 체 분말 및 응집 분말은 고온 플라즈마 불꽃에 의해 가열되어 비산하여 모재 표면에 적층된 다음 급격히 냉각된다.

이러한 공정상의 특성으로 인하여 세라믹 재료는 적층 후의 빠른 냉각속도 또는 열팽창 계수가 서로 다른 이종 소재에 적층된 후 냉각될 때 형성되는 잔류 응력으로 인해 도 3a 또는 3b에 도시된 바와 같은 내부 균열이 형성된다. 또한 이와 같이 형성된 잔류 응력은 모재와 피막층의 박리를 초래하기도 한다. 뿐만 아니라, 단일 분말 또는 응집 분말이 플라즈마 불꽃에 의해 충분히 가열되지 못하거나 비행 속도가 충분치 못할 경우 세라믹 보호 코팅막에는 분말의 불완전 충전에 의해 코팅막 내부에는 다수의 기공이 형성되거나 적층된 분말과 분말 사이의 계면에 불완전 접촉에 의한 결함(응집 분말일 경우 1차 미세 분말사이에도 형성될 수 있음.)이 형성되어 피막의 내구성을 저하시키고 반응가스 또는 피막 하부층으로부터 유래된 금속 원자의 확산 통로를 제공하여 F, Cl 반응 가스 이온과 금속 원소의 화합물 형성을 유발하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.

본 발명에서는 세라믹 코팅막과 금속 모재 사이에 금속과 세라믹이 혼합된 중간 코팅층을 형성하는 것에 의해 상기 문제점, 코팅층의 균열 및 기공 발생, 코팅막의 박리 등을 해결할 수 있다.

최외곽 세라믹 코팅막으로는  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , AlC, TiN, AlN, TiC, MgO, CaO,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ , BxCy, BN,  $SiO_2$ , SiC, YAG, Mullite 등이 사용될 수 있다. 혼합 코팅층의 금속 소재로는 Al, Ni, Cr, Fe, Cu 등의 순금속 또는 이들을 주 구성원소로 하면서 다른 금속이나 반금속 원소를 일부 포함하는 합금일 수 있으며, 혼합 코팅층의 세라믹 소재로는 상기 열거한 세라믹 코팅 소재중 하나 또는 이들의 혼합체 일 수 있다.

도 5는 본 발명에 따라 모재와 세라믹 코팅막 사이에 중간에 형성한 혼합 코팅층(금속+ 세라믹층)의 수직 단면을 관찰한 것으로, 흰 부분은 Ni-20Cr 금속이며, 짙은 회색은  $Al_2O_3$  세라믹이다.

일반적으로 세라믹은 내부 또는 외부에서 힘이 가해질 때 변형되지 않고 파괴되는 성향이 강하다. 한편 대부분의 금속은 내부/외부에서 가해진 힘에 의해 소성 변형을 일으켜 내/외부로부터 가해진 힘(응력)을 해소하게 된다. 본 발명에서와 같이 세라믹과 금속 분말을 혼합하여 열용사 하게 되면 세라믹과 금속에 형성된 잔류응력이 금속 부분의 소성 변형에 의해 해소되어 세라믹 부분의 내부 균열 형성이 억제될 뿐만 아니라 세라믹에 비해 상대적으로 용점이 낮은 금속이 충분히 용해되어 세라믹 분말의 불완전 적층 부분을 채워 고밀도의 코팅층을 형성할 수 있게 된다.

보다 바람직하게는 금속 모재와 접하는 측에는 금속이 주로 포함되고 세라믹 피막과 접하는 외곽 측은 세라믹 소재가 주를 이루는 혼합 피막층을 형성하는 것이며, 가장 바람직하게는 100%인 금속 소재로 수 마이크로에서 수십 마이크로 두께로 코팅 한 후 점차 세라믹의 함량을 증가시켜 최종적으로는 100% 세라믹 소재로 연속적으로 변화시켜 혼합 코팅층을 형성하는 것으로, 일실시예에 따라 이와 같이 형성된 혼합층을 도 6에 나타내었다. 도 6에서 흰 부분은 Ni-20Cr 금속이며, 짙은 회색은  $Al_2O_3$  세라믹이다.

도 6에서 보는 바와 같이 금속과 세라믹의 중간 경계층을 확인할 수 없는 코팅 막이 형성되는데, 이러한 열용사 코팅 방법을 경사코팅(gradient coating)이라 칭한다. 이와 같은 경사 코팅법에 의해 형성된 혼합 코팅에서는 상대적으로 기공 및 균열 형성이 적은 금속 코팅이 혼합 코팅 막의 하부에 형성됨으로써 Cl, F 등 반응가스 이온이 모재 또는 혼합 코팅층의 하부 코팅막으로 유입되는 것을 차단하고, 모재 또는 하부 코팅막으로부터 Cl, F 이온과 반응성이 높은 Al 등의 원소가 상부 코팅막으로 확산되는 것을 방지하는 효과를 추가로 얻을 수 있다.

도 5와 같이 금속과 세라믹이 혼합된 중간층을 형성하거나 도 6과 같이 모재 측에는 금속 함량이 많고, 세라믹 코팅 측에는 세라믹 함량이 많은 혼합 코팅을 실행함으로써 열팽창 계수가 다른 이종 소재(특히 금속과 세라믹)의 접촉에 따른 계면 박리 현상을 억제할 수 있다. 코팅 막의 박리는 열용사 코팅과 코팅 작업 후 냉각되는 동안 모재와 코팅막에 형성된 잔류 응력에 기인한다.

코팅되는 동안 및 코팅 후 냉각되는 동안, 모재와 코팅층의 잔류 응력을 측정하기 위하여 길이 20cm, 폭 1cm 인 알루미늄 모재위에 플라즈마 건을 모재의 길이방향으로 왕복하여 이동시키는 방법으로 열용사 코팅을 수행하면서 모재의 휨(curvature) 정도를 in-situ로 측정하였다. 도 7은 도 5의 혼합 코팅막을 형성할 때, 그리고 도 8은 도 6의 혼합 코팅막(경

사코팅막)을 형성할 때 Al 모재의 휨(curvature) 정도를 측정하는 것이다. (+) 방향의 굴곡은 코팅막 측으로 휘는 것이며 반대로 (-) 방향 굴곡은 모재 방향으로 휘는 것을 나타낸다. 열용사 과정 중 모재가 (-) 방향으로 휘는 것은 고온의 플라즈마 불꽃과 고온으로 가열된 분말에 의해 모재의 표면 온도가 급격히 상승할 때이며, (+) 방향으로 휘는 것은 플라즈마 건이 통과한 후 모재 표면이 냉각되고 동시에 표면에 코팅된 고온의 세라믹이 냉각-수축하기 때문이다. 열용사 코팅이 반복적으로 진행되는 동안 (+) 방향 휨 정도가 점점 증가하는 것은 모재가 충분히 가열되어 표면 가열에 의한 모재 표면의 팽창률이 감소하는 반면 세라믹 코팅막의 두께는 점점 두꺼워지면서 고온의 세라믹 코팅 층의 부피수축에 따른 인장응력이 증가하기 때문이다. 열용사 코팅이 종료된 후 모재가 냉각되는 동안 모재의 휨 정도는 거의 0에 도달하는 것을 알 수 있다. 모재의 휨 정도가 0에 가까운 것은 코팅된 소재가 거의 굳게 퍼짐을 의미하며 모재와 코팅막 사이에 잔류하는 응력이 0에 가깝다는 것을 의미한다. 이러한 경우 잔류응력에 의한 코팅막의 박리 현상이 일어날 확률이 매우 낮다.

비교를 위하여, 도 9에 알루미늄 금속 모재에 세라믹을 직접 열용사 코팅할 때의 휨 정도를 측정하는 결과를 도시하였는데, 코팅 종료 후 완전히 냉각되었을 때 모재는 (-) 방향 휨 상태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 이 때 모재는 인장 응력을 받고, 코팅 막은 압축응력을 받게 되어 외부로부터 충격이 가해질 때 쉽게 코팅막이 박리될 수 있다.

본 발명에 따른 상기 혼합 코팅막을 형성하기 위해 바람직한 열용사 코팅장비 및 코팅 방법을 다음과 같이 제안한다.

일반적으로 진공 플라즈마 부품에 널리 적용되는 금속은 용점이 낮은 반면 (예; Fe는 1530°C, Ni은 1450°C, Cr은 1860°C, Al은 660°C 등)이며 그 합금은 일반적으로 순금속보다 용점이 더 낮다.) 세라믹은 용점이 높다(예, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 약 2000°C, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 약 2400°C, ZrO<sub>2</sub>는 2680°C 등). 따라서 저전력을 인가하여 내부 결합이 적은 코팅막을 얻기 위해서는 세라믹 분말은 플라즈마 불꽃의 고온부에 주입하고, 금속 분말은 플라즈마 불꽃의 저온부에 주입하는 것이 바람직하다. 이를 위해 금속 및 세라믹 분말 주입구를 플라즈마 건의 끝에서 일정한 간격을 두고 각각 설치하는 것이 바람직하다.

도 10은 바람직한 플라즈마 건과 분말 주입구의 위치를 도시한 것으로, 용점이 높은 세라믹 분말의 주입구(50)는 플라즈마 건의 끝으로부터의 이격거리(52)를 0 내지 30 mm 이내로 하고, 용점이 낮은 금속 분말의 주입구(51)는 세라믹 분말 주입구(50)로부터의 이격거리(53)를 0 내지 40mm로 하여 설치하는 것이 바람직하다. 각각의 분말 주입구에 금속과 세라믹 분말을 주입하기 위해서는 두개의 분말 주입 장치를 구비하는 것이 좋다.

한편, 플라즈마 건은 여러 가지 형태로 변형되어 사용될 수 있는데, 도 11에 도시한 바와 같이 플라즈마 건의 양극(24)으로 연장되어 있는 지점에 세라믹 분말 주입구(50)를 위치할 수 있다. 또한 플라즈마 건의 끝 부분을 연장하여 차폐부(shield)(54)를 형성하고 Ar, N<sub>2</sub> 등의 가스를 사용하여 상기 차폐부(54) 내부 분위기를 제어하는 방법에 의해 고온산화성 분위기에 산화되거나 분해되기 쉬운 금속 소재 및 세라믹 소재를 코팅할 수도 있다. 세라믹 분말 주입구(50)가 플라즈마 건 내부에 설치될 경우 플라즈마의 고온 열원에 의해 효과적으로 세라믹 분말이 가열될 수 있어 보다 낮은 전력을 사용하여 고밀도의 코팅 층을 제공할 수 있다. 이 때 바람직한 플라즈마 건 및 분말 주입구의 구조로는 세라믹 분말 주입구(50)를 플라즈마 건의 끝으로부터 내부로 0 내지 40mm 사이 범위의 간격(55)을 두고 설치하며, 금속 분말 주입구(51)는 플라즈마 건의 끝에서 바깥으로 이격거리(56)를 0 내지 40mm 사이의 범위에서 설치하는 것이 좋다.

다른 방안으로, 금속 분말과 세라믹 분말을 사전에 혼합하여 공급하거나, 또는 각각의 분말 저장 챔버(호퍼)로부터 분말 이송관을 통과하는 동안 서로 혼합되도록 하여 하나의 분말 공급부를 통해 플라즈마 불꽃에 주입할 수도 있다. 또한, 두 개의 플라즈마 건을 사용하여 금속 분말과 세라믹 분말을 동시에 열용사하는 방안도 사용될 수 있다.

한편, 본 발명에서는 모재/혼합 코팅층(경사 코팅층 포함)/세라믹 코팅층 구조로 이루어진 진공 플라즈마 챔버 또는 그 내부 부품을 제안하고 있으나, 변형된 코팅 구조로서 모재/금속 코팅층/혼합코팅층(경사 코팅층 포함)/세라믹 코팅층, 모재/금속 코팅층/혼합코팅층(경사 코팅층 포함), 모재/혼합코팅층(경사 코팅층 포함) 등으로 구성하는 것도 가능하다.

본 발명에서 제안한 금속 코팅층 또는 혼합 코팅층에 사용되는 금속 분말은 모재와 동일한 소재이거나 또는 Al, Ni, Cr, Fe, Cu, Zr, Mo, W 및 그 합금일 수 있으며, 세라믹 코팅층 및 혼합 코팅층에 사용되는 세라믹 분말은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, AlC, TiN, AlN, TiC, MgO, CaO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, BxCy, BN, SiO<sub>2</sub>, SiC, YAG, Mullite, AlF<sub>3</sub> 또는 이들의 혼합체일 수 있다.

혼합 코팅 또는 금속 코팅에 모재와 동일한 소재를 적용하는 것은 접착강도 향상에 유리하며, Ni, Cr 및 그 합금 등과 같이 반응가스 이온(Cl, F 이온 등)과의 반응성이 낮은 소재를 사용할 경우 금속 염화물 또는 금속 불화물 형성을 방지할 수 있는 장점이 있다.

열팽창 계수가 매우 낮은 W, Mo 및 그 합금을 사용하여 원통형 부품의 내부 코팅을 할 경우 온도가 상승하여도 최외곽 세라믹 코팅층에 압축응력이 작용하여 모재로부터 피막이 박리되는 현상을 줄이는데 도움이 된다. 예를 들어, 원통형(또는 원뿔형, 다각형 등) 부품의 내면에 W, Mo 등 금속 코팅층을 형성하고, 그 위에 혼합 코팅층 및 세라믹 코팅층을 형성하면 진공 챔버의 내부 온도가 상승할 때 금속 코팅층이 내측의 혼합코팅막 또는 세라믹 코팅막의 팽창을 억제하여 세라믹 코팅막의 국부적 박리 및 이를 통한 오염 입자 형성을 방지할 수 있다.

혼합 코팅층 형성에 사용되는 금속 분말은 금속 코팅층에 사용되는 금속 분말과 다른 종류일 수 있고, 혼합 코팅층 형성에 사용되는 세라믹 분말은 최외곽 세라믹 코팅층을 구성하는 세라믹과 다른 종류일 수 있으며, 이는 기능적 측면과 경제적 측면을 고려하여 선택될 수 있다. 이와 같이 혼합 코팅층에 사용되는 금속 분말 및 세라믹 분말의 종류가 금속 코팅층 및 최외곽 세라믹 코팅층의 소재와 다를 경우 추가로 분말 공급 장치를 구비할 수도 있다.

이상에서 언급한 금속 코팅 층, 금속/세라믹 혼합코팅 층, 세라믹 코팅 층은 코팅에 소요되는 비용과 사용 조건에 따라 다르지만 각각의 두께를 20 마이크로미터 내지 400 마이크로미터 범위에서 제어하는 것이 바람직하다.

한편, 용사 코팅에서는 코팅용 분말이 고온 플라즈마를 통과하면서 가열되고 가속되어 모재 표면에 적층되는 과정을 거치게 되는데, 투입된 분말이 일정한 온도와 속도로 가열 및 가속되기 위해서는 어느 정도(약 10cm 이상)의 분무거리가 필요하다. 그러나 원통형(원뿔형, 다각형 포함) 부품의 경우 그 내면을 코팅하고자 할 때 충분한 분무거리를 확보하기 곤란한 부품이 있다. 만약 충분한 분무거리를 확보하지 못한 상태에서 열용사 코팅을 수행할 경우에는 도 4에서와 같이 분말의 불완전 충전에 의한 결함이 형성된다.

본 발명에서는 도 12에 도시한 바와 같이, 충분한 분무거리를 확보하기 곤란한 내측 코팅면(61)을 갖는 부품(60)을 2개 이상의 부분으로 나누어 제작한 후 이를 결합하여 사용하는 방법을 제안한다. 즉, 코팅할 내측면(61)을 갖는 부품을 2개 이상의 부분으로 절단하면 코팅면(61)이 외부로 노출되어 충분한 분무거리를 확보할 수 있게 되므로 용이하게 고밀도의 코팅면을 형성할 수 있게 된다. 한편, 이와 같이 2개 이상으로 나누어 제작된 부품은 연결을 용이하게 하기 위해 이음매 부분(63)에 서로 부합하는 단차를 주거나, 홈을 파거나, 키홀을 설치하거나 또는 플라즈마 및 반응가스와 접하는 내측면에 제3의 보조물(세라믹 또는 표면 처리된 금속 소재로 제작될 수 있음)을 구비하여 반응가스 및 플라즈마에 의해 발생 가능한 이음매 부분의 손상을 방지할 수 있다.

금속 코팅 소재로 세라믹에 비해 열팽창 계수가 작은 W, Mo 소재로 중간층을 형성하는 것과 내면 코팅이 곤란한 부품을 2개 이상의 부분으로 나누어 코팅하는 것은 금속과 세라믹의 혼합 코팅막을 구비하지 않는 종래의 일반 열용사 코팅에 적용될 수도 있다.

한편, 본 발명에서 개시한 기술에 의해 형성된 모재의 코팅층에 필연적으로 존재하게 되는 피막 내부의 기공을 완전히 제거하기 위해 상기한 내부의 기공을 이종의 물질(예를 들면, 불화금속염, 유기산염, Si, SiO<sub>2</sub>, 폴리머 등)을 이용하여 충전할 수도 있다. 만약, 코팅층이 한개 이상의 다층으로 구성되었을 경우 최외곽 코팅막을 붕공처리하는 것이 바람직하며, 필요하다면 각 층에 대해 구별 없이 붕공 처리하는 것도 가능하다. 바람직하게는 Si 또는 SiO<sub>2</sub>로 코팅막 기공을 충전하는 것이 좋으며, 이는 Si 또는 SiO<sub>2</sub>가 반응가스에 의해 SiF<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub> 등의 휘발성 생성물을 형성하여 쉽게 챔버 내부로부터 쉽게 제거될 수 있기 때문이다.

한편, 본 발명에서 제안한 코팅막 형성 방법은 신규로 제작하는 진공 플라즈마 챔버 및 그 내부 부품 뿐만 아니라 사용 중 손상 받았거나 주기적 세정 후 부품의 신뢰성 확보 차원에서 실행되는 재생 과정에도 동일하게 적용될 수 있다.

이상에서 구체적인 실시예를 중심으로 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 여기에 한정되지 않으며, 후술하는 특허청구범위를 벗어나지 않는 범위 안에서 당업자에게 다양한 변형 및 개량이 가능할 것이다.

### 발명의 효과

본 발명에 따르면, 열용사 코팅층에서 피할 수 없는 코팅층의 균열 및 기공 형성, 모재와의 접착력 저하 등을 금속과 세라믹의 혼합 코팅층 구비하는 고접착강도/고밀도의 용사코팅층을 형성함으로써, 챔버 및 내부 부품의 보호피막이 내/외부의 기계적/열적/화학적 충격에 의해 박리되거나 표면 손상에 의해 형성된 입자가 방출되어 챔버를 오염시키는 현상을 방지하고, F, Cl 이온 등이 모재 또는 하부 코팅 막으로 확산되거나 반대로 모재 또는 하부 코팅의 금속 원자가 상부 코팅층으로

확산하는 것을 방지하여 금속 염화물이나 불화물의 형성을 방지할 수 있으며, 이를 통해 최종적으로는 진공 플라즈마 부품의 교체 주기 및 세정 주기를 연장하고, 내부 오염원의 발생률을 감소시켜 반도체/LCD 등의 품질과 신뢰성을 향상시키고 제조 단가를 절감할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

진공 플라즈마 챔버 또는 그 내부 부품으로 사용되는 소재를 모재로 하고,

상기 모재 표면에 열용사에 의하여 형성된 금속분말과 세라믹 분말 혼합 코팅층을 포함하여 구성되는

진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 혼합 코팅층은 모재 측에 가까울 수록 금속 함량이 많고 모재와 멀어질 수록 세라믹의 함량이 많게 경사코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 상기 혼합 코팅층은 모재 측으로는 금속 함량이 100%, 모재와 먼쪽으로는 세라믹 함량이 100%가 되도록 연속적인 함량 변화율로 금속과 세라믹이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 모재와 혼합 코팅층 사이에는 금속층이 포함되어 있는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 상기 혼합 코팅층에 추가로 세라믹층이 더 형성되어 있는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 상기 혼합 코팅층의 금속 성분은 상기 모재와 동일한 소재이거나, 또는 Al, Ni, Cr, Fe, Cu, Zr, Mo, W 및 그 합금 중에서 선택되는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 혼합 코팅층의 세라믹 성분은  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , AlC, TiN, AlN, TiC, MgO, CaO,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ , BxCy, BN,  $SiO_2$ , SiC, YAG, Mullite,  $AlF_3$  또는 이들의 혼합체 중에서 선택되는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막.

**청구항 8.**

진공 플라즈마 챔버 또는 그 내부 부품으로 사용되는 소재를 코팅 대상인 모재로 하고,

플라즈마 건에 금속 분말 및 세라믹 분말을 주입하여 상기 모재 표면에 열용사에 의하여 금속과 세라믹의 혼합 코팅층을 형성하는 것을 포함하여 구성되는

진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 혼합 코팅층은 금속과 세라믹의 각 함량이 점진적으로 변하도록 경사 코팅으로 형성하는 것을 특징으로 하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법.

### 청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 모재가 대면적인 경우, 둘 이상의 부분으로 나누어 각각에 혼합 코팅층을 형성한 후, 각 부분을 결합하는 것을 특징으로 하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법.

### 청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 각 부분은 코팅층 형성 후 체결이 용이하도록 결합부에 단차, 홈, key hole을 구비하거나 이음매 부분에 제3의 보호물을 구비하는 것을 특징으로 하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법.

### 청구항 12.

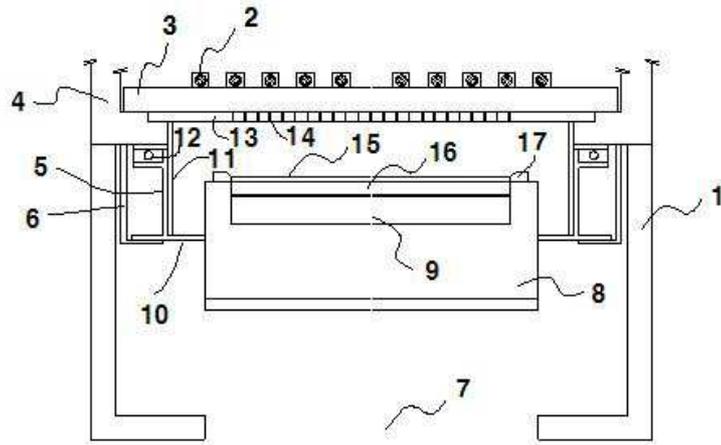
제8항에 있어서, 상기 금속 분말과 세라믹 분말은 플라즈마 건의 불꽃부에 주입될 때, 세라믹 분말이 고온부에 금속 분말은 저온부에 주입되도록 각각의 주입 위치를 달리하는 것을 특징으로 하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법.

### 청구항 13.

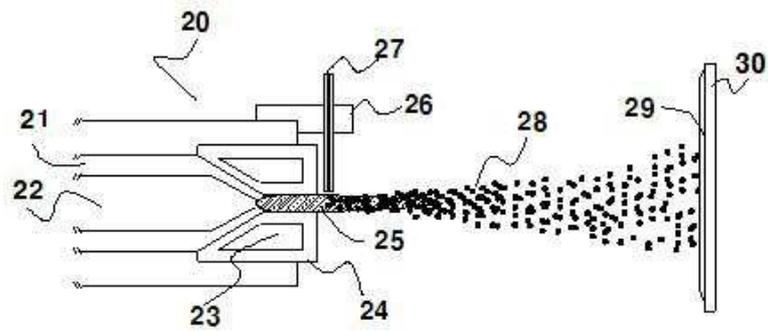
제8항에 있어서, 코팅막 형성 후, 코팅막 내부의 기공을 불화금속염, 유기산염, Si, SiO<sub>2</sub>, 폴리머 등의 이종 물질로 충전하는 단계를 추가로 포함하는 진공 플라즈마 챔버용 열용사 코팅막 제조방법.

도면

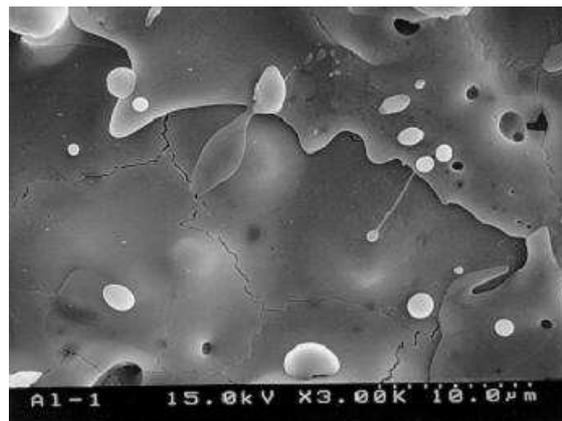
도면1



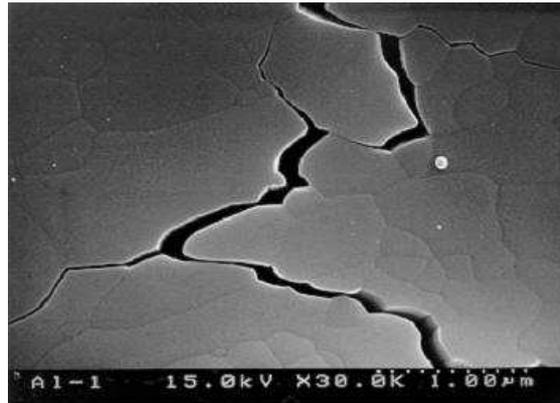
도면2



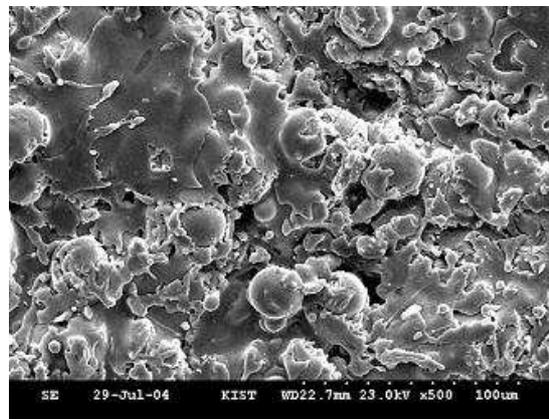
도면3a



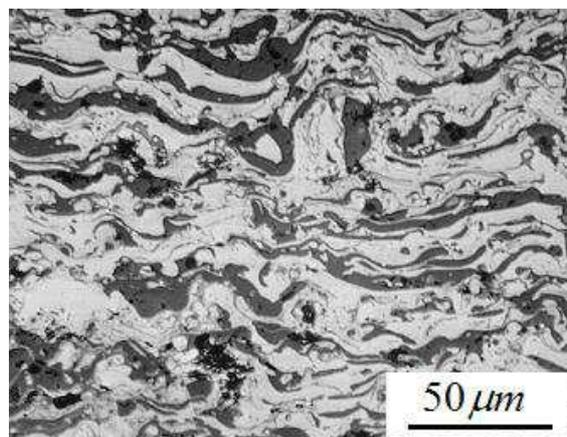
도면3b



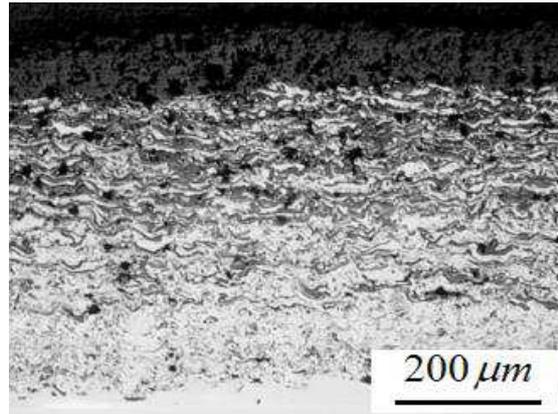
도면4



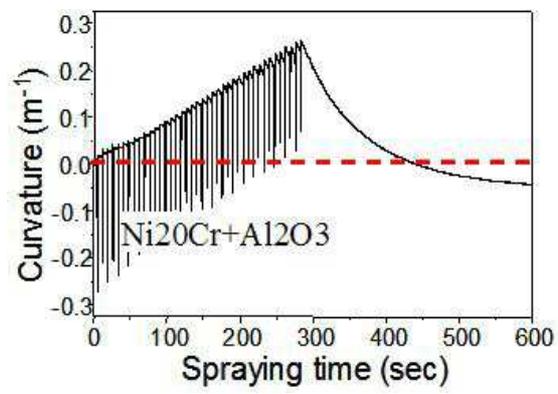
도면5



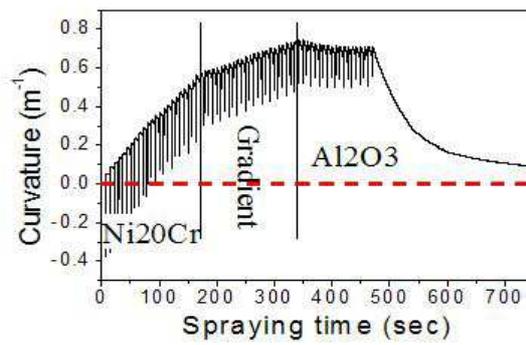
도면6



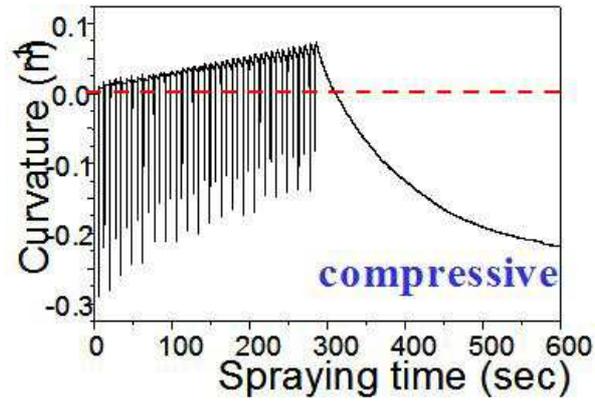
도면7



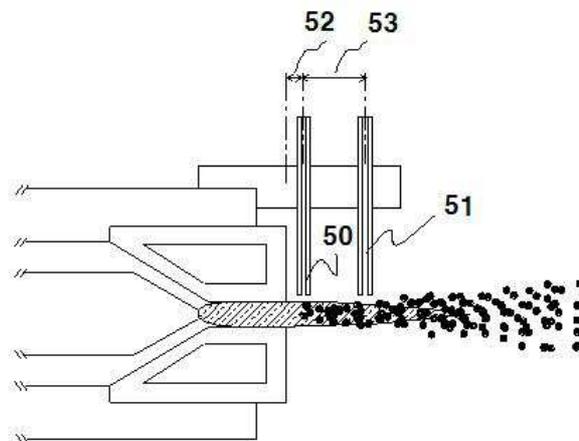
도면8



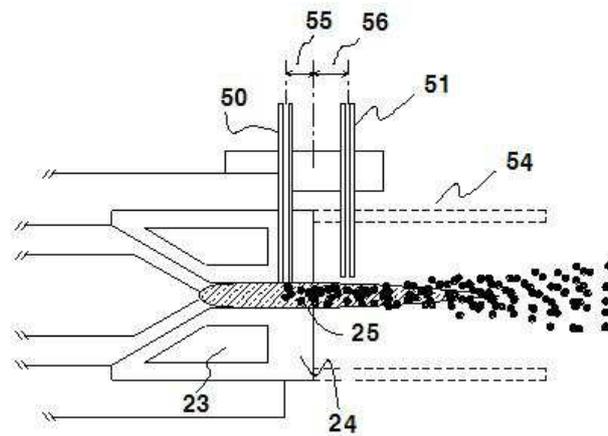
도면9



도면10



도면11



도면12

