(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 7 월 23 일 (23.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/108276 A1

(51) 국제특허분류:
C23C 26/00 (2006.01) *C23C 24/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011795

(22) 국제출원일: 2014 년 12 월 4 일 (04.12.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0006146 2014 년 1 월 17 일 (17.01.2014) KR
10-2014-0006147 2014 년 1 월 17 일 (17.01.2014) KR
10-2014-0006148 2014 년 1 월 17 일 (17.01.2014) KR
10-2014-0006149 2014 년 1 월 17 일 (17.01.2014) KR

(71) 출원인: **아이원스 주식회사 (IONES CO., LTD.)** [KR/KR]; 445-330 경기도 화성시 동탄지성로 412 번길 30, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **이문기 (LEE, Mun Ki)**; 441-390 경기도 수원시 권선구 동수원로 145 번길 73 수원아이파크 309-802, Gyeonggi-do (KR). **김병기 (KIM, Byeonn Gi)**; 441-739 경기도 수원시 권선구 덕영대로 1323 번길 26-31 대림아파트 222-103, Gyeonggi-do (KR). **박재혁 (PARK, Jae Hyuk)**; 445-758 경기도 화성시 동탄문화센터로 38 417-2101, Gyeonggi-do (KR). **김대근 (KIM, Dae Gean)**; 420-751 경기도 부천시 원미구 상일로 71 반달마을 1836-501, Gyeonggi-do (KR). **이명노 (LEE, Myoung No)**; 456-747 경기도 안성시 서운로 791-9 동광아파트 108 동 904 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **서만규 (SUH, Man Kyu)** 등; 135-936 서울시 강남구 역삼로 114 현죽빌딩 9 층, Seoul (KR).

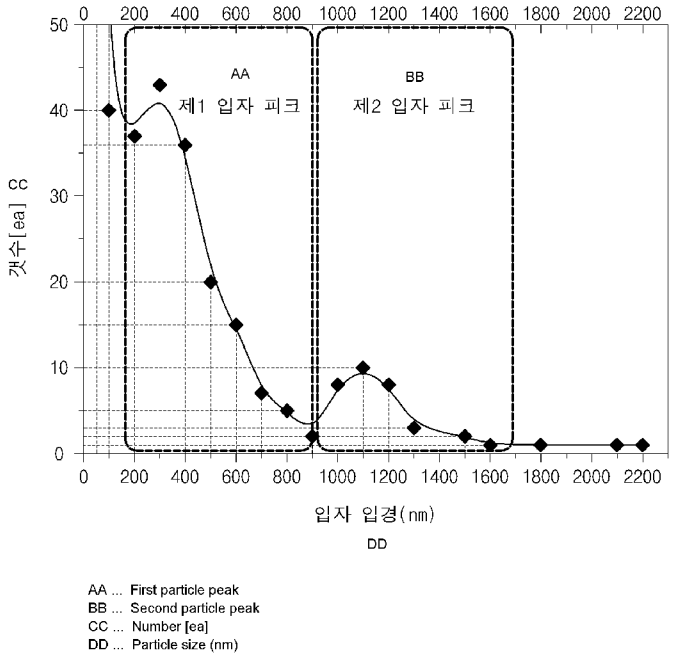
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD FOR FORMING COATING HAVING COMPOSITE COATING PARTICLE SIZE AND COATING FORMED THEREBY

(54) **발명의 명칭** : 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막



(57) **Abstract**: One embodiment of the present invention relates to a method for forming a coating having a composite coating particle size and a coating formed thereby. The present invention discloses the method for forming the coating having the composite coating particle size and the coating formed thereby, comprising the steps of: receiving, from a powder supply portion, a plurality of powders within a first powder particle size range, and transporting the powders using a transport gas; and forming a coating in which a plurality of first particles within a first coating particle size range and a plurality of second particles within a second coating particle size range, which is larger than the first coating particle size range, by causing the transported powders to collide with a substrate inside a process chamber at the speed of 100 to 500 m/s so as to be pulverized, wherein the first coating particle size range of the first particles is 200 nm to 900 nm, and wherein the second coating particle size range of the second particles is 900 nm to 10 μm.

(57) **요약서**:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/108276 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명의 일 실시예는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막에 관한 것으로, 본 발명은 분말 공급부로부터 분말 제 1 입경 범위를 갖는 다수의 분말을 공급받고, 이송 가스를 이용하여 상기 분말을 이송하는 단계; 및 상기 이송된 분말을 공정 챔버 내의 기재에 100 내지 500 m/s 의 속도로 충돌 및 파쇄시켜, 피막 제 1 입경 범위를 갖는 다수의 제 1 입자와, 상기 피막 제 1 입경 범위보다 큰 피막 제 2 입경 범위를 갖는 다수의 제 2 입자가 혼합된 피막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제 1 입자의 피막 제 1 입경 범위는 200 nm 내지 900 nm 이며, 상기 제 2 입자의 피막 제 2 입경 범위는 900 nm 내지 10 ㎛인 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 개시한다.

명세서

발명의 명칭: 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막

기술분야

[1] 본 발명의 일 실시예는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막에 관한 것이다.

배경기술

[2] 현재 용사 코팅 공정이 상업적으로 널리 이용되고 있다. 이러한 용사 코팅 공정의 가장 큰 특징은 매우 높은 열 에너지를 이용하여 고융점의 세라믹 또는 금속 소재를 급속한 상전이를 통해 기재에 분사 코팅하는 공법으로, 작업 공정의 조건 최적화 시 수 ㎛ 내지 수 mm의 두께까지 코팅이 가능하며, 분사 공정 중 여러 가지 기자재를 통해 3차원 형상의 코팅도 가능하다. 이러한 우수한 특성을 바탕으로 내화학적, 내마모성 코팅 분야에서 높은 신뢰성이 있으며, 우주 항공, 반도체, 기계 선박 등의 다양한 분야에서 널리 적용되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[3] 본 발명의 일 실시예는 기공률이 상대적으로 작고(또는 치밀도가 상대적으로 높고), 표면 마이크로 크랙(surface micro crack) 현상이 없으며, 분말 제어가 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

[4] 본 발명의 일 실시예는 적층 속도가 상대적으로 높고, 반투명하며, 소재 특성 구현이 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

과제 해결 수단

[5] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법은 분말 공급부로부터 분말 제1입경 범위를 갖는 다수의 분말을 공급받고, 이송 가스를 이용하여 상기 분말을 이송하는 단계; 및 상기 이송된 분말을 공정 챔버 내의 기재에 100 내지 500 m/s의 속도로 충돌 및 파쇄시켜, 피막 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1입자와, 상기 피막 제1입경 범위보다 큰 피막 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2입자가 혼합된 피막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1입자의 피막 제1입경 범위는 200 nm 내지 900 nm이며, 상기 제2입자의 피막 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 ㎛인 것을 특징으로 한다.

[6] 여기서, 상기 분말의 분말 제1입경 범위는 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있다. 상기 제1입자의 최대 개수는 상기 피막 제1입경 범위 중 250 nm 내지 350 nm의 사이에서 존재할 수 있고, 상기 제2입자의 최대 개수는 상기 피막 제2입경 범위 중 1.0 ㎛ 내지 1.2 ㎛의 사이에서 존재할 수 있다. 상기 제1입자의 개수가 상기

제2입자의 개수보다 많을 수 있다. 상기 피막의 기공률은 0.01 % 내지 1.0 %일 수 있다. 상기 제1입자와 상기 제2입자의 단면적 비율은 9:1 내지 5:5일 수 있다.

[7] 상기 피막을 형성하는 단계에서 상기 이송 가스 또는 상기 기재가 0 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 유지될 수 있다.

[8] 상기 분말은 취성 재료 또는 연성 재료일 수 있다.

[9] 상기 분말은 이트륨 계열 산화물, Y_2O_3-Al_2O_3 계열 화합물, AlN, Si_3N_4, TiN, B_4C, ZrO_2, Al_2O_3, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 바이오 글래스, 글래스 매트릭스 내부에 열처리에 의해 결정을 석출시킨 결정화 글래스 및 이산화 티타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있다.

[10] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막은, 분말 입경 범위가 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛인 분말을 이용하여 형성한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막에 있어서, 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1입자; 및 상기 제1입경 범위보다 큰 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2입자를 포함하고, 상기 제1입자 및 제2입자가 혼합된 채로 기재에 코팅되어 피막을 형성하며, 상기 제1입자의 제1입경 범위는 200 nm 내지 900 nm이고, 상기 제2입자의 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 ㎛인 것을 특징으로 한다.

[11] 여기서, 상기 제1입자의 최대 개수는 상기 피막 제1입경 범위 중 250 nm 내지 350 nm의 사이에서 존재할 수 있고, 상기 제2입자의 최대 개수는 상기 피막 제2입경 범위 중 1.0 ㎛ 내지 1.2 ㎛의 사이에서 존재할 수 있다. 상기 제1입자의 개수가 상기 제2입자의 개수보다 많을 수 있다. 상기 피막의 기공률은 0.01 % 내지 1.0 %일 수 있다. 상기 제1입자와 상기 제2입자의 단면적 비율은 9:1 내지 5:5일 수 있다.

[12] 상기 제1,2입자는 취성 재료 또는 연성 재료일 수 있다.

[13] 상기 제1,2입자는 이트륨 계열 산화물, Y_2O_3-Al_2O_3 계열 화합물, AlN, Si_3N_4, TiN, B_4C, ZrO_2, Al_2O_3, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 바이오 글래스, 글래스 매트릭스 내부에 열처리에 의해 결정을 석출시킨 결정화 글래스 및 이산화 티타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있다.

[14] 상기 기재는 플라즈마 환경에 노출되는 부품, 인체 삽입 기구물, LED(Light Emitting Diode)용 기판 또는 히트싱크, 차량의 ECU(Electronic Control Unit)용 기판 또는 히트싱크, 차량의 점화 모듈용 기판 또는 히트싱크, 전력 반도체 모듈의 기판 또는 히트싱크, 전력 컨버터의 기판 또는 히트싱크, 또는 연료 전지용 방열 기판일 수 있다.

[15] 상기 부품은 반도체 또는 디스플레이 제조용 공정 챔버의 내부 부품일 수 있다.

[16] 상기 부품은 정전 척(electro static chuck), 히터(heater), 챔버 라이너(chamber liner), 샤워 헤드(shower head), CVD(Chemical Vapor Deposition)용 보트(boat), 포커스링(focus ring), 월 라이너(wall liner), 쉴드(shield), 콜드 패드(cold pad), 소스 헤드(source head), 아우터 라이너(outer liner), 디포지션 쉴드(deposition shiled), 어퍼 라이너(upper liner), 배출 플레이트(exhaust plate), 엣지링(edge ring) 및

마스크 프레임(mask frame) 중에서 어느 하나일 수 있다.

[17] 상기 인체 삽입 기구물은 임플란트용 픽스쳐 또는 인공 관절일 수 있다.

발명의 효과

[18] 본 발명의 일 실시예는 기공률이 상대적으로 작고(또는 치밀도가 상대적으로 높고), 표면 마이크로 크랙 현상이 없으며, 분말 제어가 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

[19] 본 발명의 일 실시예는 적층 속도가 상대적으로 높고, 반투명하며, 소재 특성 구현이 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

[20] 본 발명의 일 실시예는 플라즈마 저항성이 향상된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

[21] 본 발명의 일 실시예는 경도 및 접합 강도 특성이 향상된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

[22] 본 발명의 일 실시예는 피막 형성 공정 중 상 분리 현상이 없어 순도 및 결정이 소재 본연의 특성을 갖고, 또한 표면 거칠기가 높아 생체 활성화도가 높은 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

[23] 본 발명의 일 실시예는 내전압 특성(또는 절연 특성) 및 방열 성능이 우수한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막 형성을 위한 장치를 도시한 개략도이다.

[25] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막 형성 방법을 도시한 순서도이다.

[26] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분말의 입경 분포를 도시한 그래프이다.

[27] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 단면을 도시한 개략도이다.

[28] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 피막을 이루는 제1입자 및 제2입자의 입경 분포를 도시한 그래프이다.

[29] 도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Y_2O_3로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 단면 사진을 도시한 것이다.

[30] 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Al_2O_3로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 단면 사진을 도시한 것이다.

[31] 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화인회석[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]으로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 단면 사진을 도시한 것이다.

[32] 도 9a는 종래 기술에 따른 Y_2O_3로 형성된 피막의 표면 전자 현미경 사진을 도시한 것이고, 도 9b는 본 발명에 따른 Y_2O_3로 형성된 복합 피막 입자 입경을

갖는 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

[33] 도 10a는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막의 단면을 촬영한 전자 현미경 사진이고, 도 10b는 임플란트용 픽스쳐에 형성된 바이오 세라믹 표면을 촬영한 전자 현미경 사진이며, 도 10c는 다양한 바이오 세라믹 표면을 촬영한 전자 현미경 사진이다.

[34] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막 및 종래 기술에 따른 바이오 세라믹 피막의 엑스 레이(X-ray) 결정 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[35] 도 12a 및 도 12b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막이 형성된 임플란트 픽스쳐를 도시한 도면이다.

[36] 도 13a는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막이 형성된 픽스쳐의 단면을 촬영한 전자 현미경 사진이고, 도 13b 내지 도 13e는 바이오 세라믹 피막의 성분 분석 결과를 촬영한 전자 현미경 사진이다.

[37] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 절연 피막이 구리 기재 위에 형성된 사진을 도시한 것이다.

[38] 도 15는 절연 분말의 입경에 따라 적층된 절연 피막의 내전압을 도시한 그래프이다.

[39] 도 16a 및 도 16b는 본 발명의 일 실시예에 따른 절연 피막 및 패턴이 형성된 기판 및 히트싱크를 도시한 단면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[40] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[41] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[42] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 이들 그룹의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[43] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 입자, 층, 부재, 부품, 영역 및/또는 부분들을 설명하기 위하여 사용되지만, 이들 입자, 층, 부재, 부품, 영역 및/또는 부분들은 이들 용어에 의해 한정되어서는 안 됨은 자명하다. 이들 용어는 하나의 입자, 층, 부재, 부품, 영역 또는 부분을 다른 입자, 층, 부재, 부품, 영역 또는 부분과 구별하기 위하여만 사용된다. 따라서, 이하 상술할 제1입자, 층, 부품, 영역 또는 부분은 본 발명의 가르침으로부터 벗어나지 않고서도 제2입자, 층, 부품, 영역 또는 부분을 지칭할 수도 있다.

[44] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막 형성을 위한 장치를 도시한 개략도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막 형성 방법을 도시한 순서도이다.

[45] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 피막 형성 장치(200)는 이송 가스 공급부(210), 분말(powder)을 보관 및 공급하는 분말 공급부(220), 분말 공급부(220)로부터 분말을 이송 가스를 이용하여 고속으로 이송하는 이송관(222), 이송관(222)으로부터의 분말을 기재(231)에 코팅/적층 또는 스프레잉하는 노즐(232), 노즐(232)로부터의 분말이 기재(231)의 표면에 충돌, 파쇄 및/또는 분쇄되도록 함으로써, 일정 두께의 피막(coating layer)이 형성되도록 하는 공정 챔버(230)를 포함한다.

[46] 도 1 및 도 2를 함께 참조하여, 본 발명에 따른 피막 형성 방법을 설명한다.

[47] 이송 가스 공급부(210)에 저장된 이송 가스는 산소, 헬륨, 질소, 아르곤, 이산화탄소, 수소 및 그 등가물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있지만, 본 발명에서 이송 가스의 종류가 한정되지 않는다. 이송 가스는 이송 가스 공급부(210)로부터 파이프(211)를 통해 분말 공급부(220)로 직접 공급되며, 유량 조절기(250)에 의해 그 유량 및 압력이 조절될 수 있다.

[48] 분말 공급부(220)는 다량의 분말을 보관 및 공급하는데, 이러한 분말은 입경 범위가 대략 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있다. 일례로, 분말은 제1입경 범위 및 제1최빈수(mode)를 가지며 정규 분포와 유사한 특성을 가질 수 있다.

[49] 분말의 입경 범위가 대략 0.1 ㎛보다 작을 경우, 분말의 보관 및 공급이 어려울 뿐만 아니라, 분말의 보관 및 공급 중 응집 현상으로 인해, 분말의 분사, 충돌, 파쇄 및/또는 분쇄 시 0.1 ㎛ 보다 작은 입자 들이 뭉쳐져 있는 형태인 압분체가 형성되기 쉬울 뿐만 아니라 대면적의 피막 형성도 어려운 단점이 있다.

[50] 또한, 분말의 입경 범위가 대략 50 ㎛보다 클 경우, 분말의 분사, 충돌 파쇄 및/또는 분쇄 시 기판을 깎아 내는 샌드블라스팅(sand blasting) 현상이 발생하기 쉬울 뿐만 아니라, 일부 형성된 피막도 피막 내의 입자 입경이 상대적으로 크게 형성되어, 피막 구조가 불안정해지고 또한 피막 내부 또는 표면의 기공률이 커져서 소재 본연의 특성을 발휘하지 못할 수 있다.

[51] 분말의 입경 범위가 대략 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛ 일 경우, 기공률(공극률)이 상대적으로 작고, 표면 마이크로 크랙 현상이 없으며, 분말 제어가 용이한 복합

피막 입자 입경을 갖는 피막을 얻을 수 있다. 또한, 분말의 입경 범위가 대략 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛ 일 경우, 피막의 적층 속도가 상대적으로 높고, 반투명하며, 소재 특성 구현이 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막을 얻을 수 있다. 이러한 분말은 취성 재료 또는/및 연성 재료일 수 있다. 취성 재료는 잘 깨지며 늘어나지 않는 재료로서, 세라믹 및 글래스 등을 포함한다. 또한, 연성 재료는 취성 재료와 반대로 잘 늘어나는 재료로서 구리 및 납 등을 의미한다.

[52] 구체적으로, 취성 재료 분말은 이트리아(Y_2O_3), YAG($Y_3Al_5O_{12}$), 희토류 계열(Y 및 Sc을 포함하여 원자번호 57부터 71까지의 원소 계열) 산화물, 알루미나(Al_2O_3), 바이오 글래스, 규소(SiO_2), 수산화인회석(hydroxyapatite), 이산화티탄(TiO_2) 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.

[53] 좀더 구체적으로, 취성 재료 또는 연성 재료 분말은 수산화인회석, 인산칼슘, 바이오 글래스, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), 알루미나, 이산화티탄, 지르코니아(ZrO_2), 이트리아(Y_2O_3), 이트리아-지르코니아(YSZ, Yttria stabilized Zirconia), 디스프로시아(Dy_2O_3), 가돌리니아(Gd_2O_3), 세리아(CeO_2), 가돌리니아-세리아(GDC, Gadolinia doped Ceria), 마그네시아(MgO), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 니켈 망가네이트($NiMn_2O_4$), 포타슘 소듐 니오베이트($KNaNbO_3$), 비스무스 포타슘 티타네이트($BiKTiO_3$), 비스무스 소듐 티타네이트($BiNaTiO_3$), $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $NiZnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$,$MnxCo_{3-x}O_4$(여기서, x는 3 이하의 양의 실수), 비스무스 페라이트($BiFeO_3$), 비스무스 징크 니오베이트($Bi_{1.5}Zn_1Nb_{1.5}O_7$), 인산리튬알루미늄티타늄 글래스 세라믹, Li-La-Zr-O계 Garnet 산화물, Li-La-Ti-O계 Perovskite 산화물, La-Ni-O계 산화물, 인산리튬철, 리튬-코발트 산화물, Li-Mn-O계 Spinel 산화물(리튬망간산화물), 인산리튬알루미늄갈륨 산화물, 산화텅스텐, 산화주석, 니켈산란타늄, 란타늄-스트론튬-망간 산화물, 란타늄-스트론튬-철-코발트 산화물, 실리케이트계 형광체, SiAlON계 형광체, 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄,AlON, 탄화규소, 탄화티탄, 탄화텅스텐, 붕화마그네슘, 붕화티탄, 금속산화물과 금속질화물혼합체, 금속산화물과 금속탄화물혼합체, 세라믹과 고분자의 혼합체, 세라믹과 금속의 혼합체, 니켈, 동, 규소 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.

[54] 여기서, 수산화아파타이트(hydroxyapatite,$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$))는 DCPD(Dicalcium Phosphate Dihydrate, $CaHPO_4.2H_2O$), DCPA(Dicalcium Phosphate Anhydrate, $CaHPO_4$), OCP(Octacalcium Phosphate, $Ca_4H(PO_4)_3.5/2H_2O$), β-TCP(β-Tcalcium Phosphate, β-$Ca_3(PO_4)_2$), α-TCP(α-Tcalcium Phosphate, α-$Ca_3(PO_4)_2$), Te-CP(Tetracalcium Phosphate, $Ca_4O(PO)_2$) 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.

[55] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분말의 입경 분포를 도시한 그래프이며,

이를 이용하여 분말의 입경 특성을 좀더 자세하게 설명한다. 도 3에서 X축은 분말 입경(㎛)을 의미하고, 또한 로그 스케일(log scale)로 표시되어 있으며, Y축은 분말 입경(nm)의 개수(ea) 또는 분말 입경(nm)의 비율(%)을 의미한다.

[56] 분말(powder)의 입경(입도) 분석은 레이저 회절 기술을 이용하여 수행하는데, 이와 같이 분말의 크기를 측정하는 장비의 일례로서 Beckman Coulter사의 LS 13 320과 같은 분석 장비가 있다.

[57] 좀더 구체적으로, 분말의 입경(입도) 분석 방법을 설명하면, 물과 같은 용매에 분말을 넣어 대략 10%의 농도를 갖는 현탁액으로 희석하여 슬러리(slurry)를 만든다. 그런 후, 이러한 슬러리를 초음파나 회전자를 이용하여 분말이 균일하게 분산되도록 한다. 그런 후, 이와 같이 분산된 슬러리 상태의 분말을 순환시키며 레이저 빔을 상기 분산된 슬러리 상태의 분말에 입사시키고, 이때 분말을 통과하여 산란되는 레이저 빔의 세기를 측정해서 분말의 입경을 측정한다. 이러한 분석 장비에 의한 분말의 분석 범위는 모델마다 약간 상이하기는 하나 대체로 대략 0.017 ㎛ 내지 2,000 ㎛이다.

[58] 도 3에 도시된 바와 같이, 분말은 제1입경 범위 및 제1최빈수를 가질 수 있다. 좀더 구체적으로, 분말의 제1입경 범위는 대략 0.1 ㎛ 내지 25 ㎛이고, 분말의 제1최빈수는 대략 1 ㎛ 내지 10 ㎛의 사이에 있을 수 있다.

[59] 더욱이, 분말은 제2입경 범위 및 제2최빈수를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 분말의 제2입경 범위는 대략 15 ㎛ 내지 50 ㎛, 바람직하기로 25 ㎛ 내지 50 ㎛이고, 분말의 제2최빈수는 대략 20 ㎛ 내지 40 ㎛, 바람직하기로 30 ㎛ 내지 35 ㎛의 사이에 있을 수 있다.

[60] 여기서, 일례로, 분말의 제1최빈수가 차지하는 최대 개수는 대략 5개(또는 5 %)보다 작고, 분말의 제2최빈수가 차지하는 최대 개수는 대략 0.5개(또는 0.5 %)보다 작을 수 있다.

[61] 실질적으로, 분말의 제1,2입경 범위, 제1,2최빈수, 및 그 개수(비율)가 상술한 범위를 벗어날 경우, 아래에 설명할 기공률 0.01 % 내지 1.0 %를 갖는 피막을 얻기 어려운 문제가 있다.

[62] 일례로, 대략 0.1 ㎛보다 작은 입경 범위의 분말만을 이용하여 피막을 형성할 경우, 분말 자체의 입경 범위가 작음으로써, 전반적으로 피막의 투광성이 우수하고 기공률이 작으나, 피막 형성 속도가 상대적으로 느리고 분말이 응집되어 분말의 제어가 어려운 문제가 있다.

[63] 다른 예로, 대략 50 ㎛보다 큰 입경 범위의 분말을 이용하여 피막을 형성할 경우, 분말 자체의 입경 범위가 큼으로써, 전반적으로 피막의 적층 속도가 빠르나 피막의 기공률이 높고, 따라서 표면 마이크로 크랙 현상으로 피막 구조가 불안정해지는 문제가 있다.

[64] 실질적으로, 대략 50 ㎛보다 큰 입경 범위의 분말을 이용하여 반도체 공정에 적용되는 플라즈마 저항성 이트륨 옥사이드의 피막을 형성할 경우, 이트륨 옥사이드의 우수한 내플라즈마 특성에도 불구하고, 피막 형성 공정 중 발생된

불안정한 미세 구조로 인하여 미세 구조 내부의 조대한 입자들 사이의 기공이 크고, 이러한 기공으로 표면적이 증가하며, 이에 따라 기공 사이로 부식성 가스가 유입되어 플라즈마 부식 속도가 가속화되고, 이로 인해 부식된 이트륨 옥사이드 입자가 피막으로부터 분리되어 오염 입자로 작용하는 문제가 있다.

[65] 한편, 분말은 고속 이송에 유리한 대략 구형일 수 있으나, 이러한 형태로 본 발명이 한정되지 않으며, 분말은 층상 구조, 침상 구조 또는 다각 구조도 가능하다.

[66] 더불어, 위에서는 1개의 입경 범위 및 1개의 최빈수, 또는 2개의 입경 범위 및 2개의 최빈수를 갖는 분말을 예로 들었으나, 필요에 따라 3개 이상의 입경 범위 및 3개 이상의 최빈수를 갖는 분말도 본 발명에 이용될 수 있다.

[67] 물론, 이러한 제2,3입경 범위 및 제2,3최빈수로 본 발명에 이용된 분말을 한정하는 것은 아니며, 본 발명에 따른 피막은 상술한 바와 같이 하나의 최빈수를 가지며, 입경 범위가 대략 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛인 분말에 의해 형성될 수도 있다. 이때, 최빈수는 대략 1 ㎛ 내지 10 ㎛의 사이에 있거나, 더욱 바람직하기로 대략 4 ㎛ 내지 10 ㎛의 사이에 있을 수 있다.

[68] 여기서, 본 발명에 따른 분말은 본 출원인에 의한 대한민국 등록특허번호 10-1075993호(등록일 2011년 10월 17일)에 개시된 방법으로 형성될 수 있으나, 이러한 방법으로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[69]

[70] 다시, 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명에 따른 피막 형성 방법을 계속 설명한다.

[71] 공정 챔버(230)는 피막 형성 중에 진공 상태를 유지하며, 이를 위해 진공 유닛(240)이 연결될 수 있다. 좀더 구체적으로, 공정 챔버(230)의 압력은 대략 1 파스칼 내지 800 파스칼이고, 고속 이송관(222)에 의해 이송되는 분말의 압력은 대략 500 파스칼 내지 2000 파스칼일 수 있다. 다만, 어떠한 경우에도, 공정 챔버(230)의 압력에 비해 고속 이송관(222)의 압력이 높아야 한다.

[72] 더불어, 공정 챔버(230)의 내부 온도 범위는 대략 0 ℃ 내지 30 ℃이며, 따라서 별도로 공정 챔버(230)의 내부 온도를 증가시키거나 감소시키기 위한 부재가 없어도 좋다. 즉, 이송 가스 또는/및 기재가 별도로 가열되지 않고, 0 ℃ 내지 30 ℃의 온도로 유지될 수 있다.

[73] 그러나, 경우에 따라 피막의 증착 효율 및 치밀도 향상을 위해, 이송 가스 또는/및 기재가 대략 300 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 가열될 수 있다. 즉, 별도의 도시되지 않은 히터에 의해 이송 가스 공급부(210) 내의 이송 가스가 가열되거나, 또는 별도의 도시되지 않은 히터에 의해 공정 챔버(230) 내의 기재(231)가 가열될 수 있다. 이러한 이송 가스 또는/및 기재의 가열에 의해 피막 형성 시 분말에 가해지는 스트레스가 감소함으로써, 기공률이 작고 치밀한 피막이 얻어진다. 여기서, 이송 가스 또는/및 기재가 대략 1000 ℃의 온도보다 높을 경우, 분말이 용융되면서 급격한 상전이를 일으키고, 이에 따라 피막의 기공률이 높아지고 피막 내부 구조가 불안정해질 수 있다. 또한, 이송 가스 또는/및 기재가 대략 300

℃의 온도보다 작을 경우, 분말에 가해지는 스트레스가 감소하지 않을 수 있다.

[74] 그러나, 본 발명에서 이러한 온도 범위를 한정하는 것은 아니며, 피막이 형성될 기재의 특성에 따라 이송 가스, 기재 및/또는 공정 챔버의 내부 온도 범위는 0 ℃ 내지 1000 ℃ 사이에서 조정될 수 있다.

[75] 한편, 상술한 바와 같이, 공정 챔버(230)와 고속 이송관(222)(또는 이송 가스 공급부(210) 또는 분말 공급부(220)) 사이의 압력 차이는 대략 1.5배 내지 2000배 일 수 있다. 압력 차이가 대략 1.5배보다 작을 경우 분말의 고속 이송이 어려울 수 있고, 압력 차이가 대략 2000배보다 클 경우 분말에 의해 오히려 기재의 표면이 과도하게 식각될 수 있다.

[76] 이러한 공정 챔버(230)와 이송관(222)의 압력 차이에 따라, 분말 공급부(220)로부터의 분말은 이송관(222)을 통해 분사하는 동시에, 고속으로 공정 챔버(230)에 전달된다.

[77] 또한, 공정 챔버(230) 내에는 이송관(222)에 연결된 노즐(232)이 구비되어, 대략 100 내지 500m/s의 속도로 분말을 기재(231)에 충돌시킨다. 즉, 노즐(232)을 통한 분말은 이송 중 얻은 운동 에너지와 고속 충돌 시 발생하는 충돌 에너지에 의해 파쇄 및/또는 분쇄되면서 기재(231)의 표면에 일정 두께의 피막을 형성하게 된다.

[78] 여기서, 분말은 아래에서 다시 상세하게 설명하겠지만 제1입경 범위 및 제1최빈수를 갖는 제1입자(grain)와, 제2입경 범위 및 제2최빈수를 갖는 제2입자(grain)로 분해되고, 이러한 제1,2입자가 불규칙적으로 상호간 혼합된 채로 기재의 표면에 형성됨으로써, 기공률이 상대적으로 작은 치밀한 내부 구조를 갖는 피막을 형성하게 된다.

[79] 다르게 설명하면, 분말 제1입경 범위 및 분말 제1최빈수를 가지며 정규 분포 특성을 갖는 분말을 대략 100 내지 500m/s의 속도로 기재에 충돌시켜 파쇄 및 분쇄시키면, 피막 제1입경 범위 및 피막 제1최빈수를 갖는 제1입자와, 피막 제2입경 범위 및 피막 제2최빈수를 갖는 제2입자로 이루어진, 즉, 입자 개수에 있어 적어도 2개의 피크를 갖는, 다른 말로 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막이 얻어진다. 이때, 제1입자의 제1입경 범위는 제2입자의 제2입경 범위보다 작으며, 제1입자의 제1최빈수는 제2입자의 제2최빈수보다 작음으로써, 마치 입경이 큰 자갈들 사이에 입경이 작은 모래들이 위치된 것과 같은 피막 구조를 제공함으로써, 기공률이 극히 작으면서도 적층/코팅 속도는 빠른 피막을 제공하게 된다. 이러한 피막의 구조에 대해서는 아래에서 설명하기로 한다.

[80] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 단면을 도시한 개략도이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 피막을 이루는 제1입자 및 제2입자의 입경 분포를 도시한 그래프이다. 도 5에서, X축은 피막의 입자 입경(nm)을 의미하고, Y축은 피막의 입자 입경(nm)의 개수(ea) 또는 비율(%)을 의미한다. 도 5에서, X축은 대략 10,000 nm까지 있으나, 설명의 편의상 생략하였다.

[81] 여기서, 피막을 이루는 제1,2입자의 입경(입도) 분석은

주사전자현미경[Scanning Electron Microscope, 예를 들면, SNE-4500M 분석 장비]으로 수행하였다. 좀더 구체적으로, 입자의 입경 분석 방법을 설명하면, 우선 피막(코팅층 또는 성막)을 갖는 분석 시편을 절단하여 단면을 얻고, 이러한 단면을 연마하였다. 이어서, 피막을 주사전자현미경으로 촬영하고, 촬영된 영상을 영상 처리 소프트웨어로 처리함으로써, 제1,2입자의 입경을 분석하였다. 또한, 본 발명에서 대략 110 ㎛²의 피막 단면적을 촬영하여, 제1,2입자의 입경을 분석하였다. 더욱이, 본 발명에서 제1,2입자의 입경은 대략 50 nm 내지 2200 nm의 범위를 갖는 제1,2입자의 최장축 길이를 측정해서 개수를 산출하였지만, 실질적으로 10 ㎛ 이내의 제2입자가 관찰되기도 하였다.

[82] 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 복합 입자 입경을 갖는 피막(120)은 기재(110)의 표면에 제1입경을 갖는 다수의 제1입자(grain)(121)와, 제1입경과 다른 제2입경을 가지며 제1입자(121)의 사이에 개재된 다수의 제2입자(grain)(122)를 포함한다. 즉, 본 발명에 따른 피막(120)은 상대적으로 입경이 큰 제2입자들(122)이 갖는 틈, 공간 또는 갭(gap)에 상대적으로 입경이 작은 제1입자들(121)이 빽빽하게 채워진 형태를 한다.

[83] 좀더 구체적으로, 제1입자(121)는 제1입경 범위 및 제1최빈수를 가지며, 제2입자(122)는 제1입경 범위보다 큰 제2입경 범위 및 제1최빈수보다 큰 제2최빈수를 갖는다. 더불어, 이러한 제1입자(121) 및 제2입자(122)가 혼합된 채로 기재에 적층/코팅되어 기공률이 작고 치밀한 피막(120)을 형성한다.

[84] 더욱 구체적으로, 제1입자(121)의 제1입경 범위는 대략 1 nm 내지 900 nm이고, 제1입자(121)의 제1최빈수는 대략 250 nm 내지 800 nm의 사이, 바람직하기로 대략 250 nm 내지 350 nm의 사이에 있을 수 있다. 그러나, 이러한 범위로 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 일례로 제1입자(121)의 제1최빈수는 상술한 수치보다 약간 작거나 또는 약간 클 수 있다.

[85] 여기서, 제1입자(121)의 제1최빈수(250 nm 내지 800 nm의 사이)를 중심으로 제1입자(121)는 대략 200 nm 내지 900 nm에서 정규 분포와 유사한 특징을 가지나, 실질적으로 200 nm보다 작은 제1입자(121)가 많다. 즉, 제1입자(121)는 입경 범위가 작을수록 그 개수(비율)가 점차 많아진다. 그러나, 계측 장비의 한계로 인해 200 nm보다 작은 영역의 제1입자(121)가 갖는 개수(비율) 또는 최빈수는 본 발명에서 무시하기로 한다.

[86] 다만, 제1입자(121)의 제1입경이 대략 1 nm 내지 200 nm보다 작다는 것은, 제1입자(121)를 위한 분말의 입경 역시 작다는 것이므로, 이 경우 분말의 제어가 어려움을 의미하고, 제1입자(121)의 제1입경이 대략 900 nm보다 크다는 것은 피막(110)의 투광성이 저하되기 시작함을 의미한다.

[87] 또한, 제2입자(122)의 제2입경 범위는 대략 900 nm 내지 10 ㎛, 바람직하기로 900 nm 내지 3 ㎛이고, 제2입자의 제2최빈수는 대략 1.0 ㎛ 내지 5.0 ㎛의 사이, 바람직하기로 대략 1.0 ㎛ 내지 1.2 ㎛의 사이에 있을 수 있다. 그러나, 이러한 범위로 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 일례로 제2입자의 제2최빈수는 상술한

수치보다 약간 작거나 또는 약간 클 수 있다. 다만, 제2입자(122)의 제2입경이 대략 900 nm보다 작다는 것은 피막의 적층 속도가 느려짐을 의미하고, 제2입경(122)이 대략 10 ㎛보다 크다는 것은 피막의 투광성이 저하되고, 또한 기공률이 증가하며 내부 구조가 불안정해짐을 의미한다.

[88] 위에서 제2입자(122)의 제2입경 범위를 3 ㎛로 한정한 이유는 분석 장비의 한계 때문이며, 본 발명을 한정하기 위함은 아니다.

[89] 더불어, 제1입자는 제1그레인으로, 제2입자는 제2그레인으로 지칭될 수 있고, 분말은 파우더로 지칭될 수도 있으나, 이러한 용어에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[90] 한편, 제1최빈수가 갖는 최대 개수는 제2최빈수가 갖는 최대 개수에 비하여 대략 2배 내지 10배, 바람직하기로 2배 내지 5배 더 많을 수 있다.

[91] 좀더 구체적으로, 도 5에 도시된 바와 같이, 제1입자 중 제1최빈수의 최대 개수는 대략 300 nm에서 대략 40 개이고, 제2입자 중 제2최빈수의 최대 개수는 대략 1100 nm에서 대략 10 개로서, 제1최빈수의 최대 개수는 제2최빈수의 최대 개수에 비하여 대략 4배 많았다. 그러나, 이러한 수치로 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, 제1입자와 제2입자를 구분하는 크기는 대략 900 nm이고, 이때의 개수는 대략 2개 내지 3개였다. 다르게 설명하면, 제1입자와 제2입자를 구분하는 입경(크기)에서의 개수(비율)는 제2최빈수의 최대 개수 대비 대략 20 내지 30 %정도이다.

[92] 더불어, 이러한 비율(제1최빈수의 최대 개수가 제2최빈수의 최대 개수에 비하여 대략 2배 내지 10배, 바람직하기로 2배 내지 5배 더 많음)을 벗어날 경우, 예를 들어 제1최빈수의 최대 개수가 상술한 비율보다 많아질 경우 피막의 투광성이 향상되어 소재 특성 구현에 유리하지만 피막 적층 속도가 상대적으로 느려진다. 다른 예로 제1최빈수의 최대 개수가 상술한 비율보다 작아질 경우 피막의 적층 속도는 빨라지나, 기공률이 증가하고, 이에 따라 표면 마이크로 크랙이 커져 피막이 불안정해지는 문제가 있다.

[93] 상술한 형성 방법 및 이에 따라 형성된 피막(120)의 기공률은 대략 0.01 % 내지 1.0 %, 바람직하기로 대략 0.01 % 내지 0.2 %일 수 있다. 즉, 기공률은 상술한 바와 같은 제1입자(121)의 제1입경 범위 및 제1최빈수, 제2입자(122)의 제2입경 범위 및 제2최빈수, 그리고 제1,2입자(121,122)가 갖는 제1,2최빈수의 개수(비율) 등에 의해 결정되는데, 상술한 수치 범위를 벗어날 경우 피막의 적층 속도가 너무 느리거나 또는 기공률이 너무 커질 수 있다. 즉, 상술한 형성 방법 및 이에 따라 형성된 피막(120)이 대략 0.01 % 내지 1.0 %의 기공률을 가질 때, 이때 표면 마이크로 크랙이 작으며, 이에 따라 피막의 미세 구조가 안정화된다.

[94] 여기서, 피막(120)의 기공률은 상술한 영상 처리 소프트웨어에 의해 측정되며, 이는 당업자에게 주지된 내용이므로 이에 대한 상세 설명은 생략한다.

[95] 또한, 피막(120)의 두께는 대략 1 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다. 피막(120)의 두께가 대략 1 ㎛보다 작으면 기재(110)가 산업적으로 활용되기 어렵고, 피막(120)의

두께가 대략 100 ㎛보다 크면 광투과율이 현저히 작아질 수 있다.

[96] 또한, 피막(120)의 광투과율은 대략 1 % 내지 99 %로 조정될 수 있으며, 이러한 피막(120)의 광투과율은 피막(120)의 전체 두께와, 상술한 바와 같은 제1,2입자(121,122)의 제1,2입경 범위, 제1,2최빈수로 제어될 수 있다. 일례로, 피막(120)의 두께가 동일하고, 제2최빈수의 최대 개수가 고정되었다고 가정할 경우, 광투과율은 제1,2입자(121,122) 중 제1입자 중 제1최빈수의 최대 개수가 커질수록 커지고, 제1입자 중 제1최빈수의 최대 개수가 작아질수록 작아진다. 또한, 기공률은 피막(120)의 두께와 관계없이, 제2최빈수의 최대 개수가 고정되었다고 가정할 경우, 제1,2입자(121,122) 중 제1입자 중 제1최빈수의 최대 개수가 커질수록 작아지고, 제1입자 중 제1최빈수의 최대 개수가 작아질수록 커진다.

[97] 한편, 제1입자(121)와 상기 제2입자(122)의 단면적 비율은 대략 9:1 내지 5:5, 바람직하기로 7.7:2.3일 수 있다. 여기서, 상술한 바와 같이, 분석 단면적은 110 μm^2일 수 있다. 제1입자(121)와 상기 제2입자(122)의 단면적 비율이 상술한 범위 이내일 경우, 기공률(공극률)이 상대적으로 작고, 표면 마이크로 크랙 현상이 없으며, 피막이 반투명하고 소재 특성 구현이 용이하다. 일례로, 상술한 범위 외로 제1입자(121)의 비율이 상대적으로 클 경우 피막의 형성/적층 시간이 오래 걸리는 문제가 있고, 상술한 범위 외로 제1입자(121)의 비율이 상대적으로 작을 경우 기공률이 커지는 문제가 있다. 반대로, 상술한 범위 외로 제2입자(122)의 비율이 상대적으로 클 경우 피막의 형성/적층 시간이 빠르나 기공률이 높아지는 문제가 있고, 상술한 범위 외로 제2입자(122)의 비율이 상대적으로 작을 경우 피막의 형성/적층 시간이 오래 걸린다.

[98] 제1입자(121) 및 제2입자(122)는 상술한 바와 유사하게 취성 재료 또는/및 연성 재료일 수 있다.

[99] 구체적으로, 취성 재료인 제1,2입자(121,122)는 이트리아(Y_2O_3), YAG($Y_3Al_5O_{12}$), 희토류 계열(Y 및 Sc을 포함하여 원자번호 57부터 71까지의 원소 계열) 산화물, 알루미나(Al_2O_3), 바이오 글래스, 규소(SiO_2), 수산화인회석(hydroxyapatite), 이산화티탄(TiO_2) 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.

[100] 좀더 구체적으로, 취성 재료 또는 연성 재료인 제1입자(121) 및 제2입자(122)는 수산화인회석, 인산칼슘, 바이오 글래스, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), 알루미나, 이산화티탄, 지르코니아(ZrO_2), 이트리아(Y_2O_3), 이트리아-지르코니아(YSZ, Yttria stabilized Zirconia), 디스프로시아(Dy_2O_3), 가돌리니아(Gd_2O_3), 세리아(CeO_2), 가돌리니아-세리아(GDC, Gadolinia doped Ceria), 마그네시아(MgO), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 니켈 망가네이트($NiMn_2O_4$), 포타슘 소듐 니오베이트($KNaNbO_3$), 비스무스 포타슘 티타네이트($BiKTiO_3$), 비스무스 소듐 티타네이트($BiNaTiO_3$), $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $NiZnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$,$MnxCo_{3-x}O_4$(여기서, x는 3 이하의

양의 실수), 비스무스 페라이트($BiFeO_3$), 비스무스 징크 니오베이트($Bi_{1.5}Zn_1Nb_{1.5}O_7$), 인산리튬알루미늄티타늄 글래스 세라믹, Li-La-Zr-O계 Garnet 산화물, Li-La-Ti-O계 Perovskite 산화물, La-Ni-O계 산화물, 인산리튬철, 리튬-코발트 산화물, Li-Mn-O계 Spinel 산화물(리튬망간산화물), 인산리튬알루미늄갈륨 산화물, 산화텅스텐, 산화주석, 니켈산란타늄, 란타늄-스트론튬-망간 산화물, 란타늄-스트론튬-철-코발트 산화물, 실리케이트계 형광체, SiAlON계 형광체, 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄,AlON, 탄화규소, 탄화티탄, 탄화텅스텐, 붕화마그네슘, 붕화티탄, 금속산화물과 금속질화물혼합체, 금속산화물과 금속탄화물혼합체, 세라믹과 고분자의 혼합체, 세라믹과 금속의 혼합체, 니켈, 동, 규소 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.

[101] 여기서, 수산화아파타이트(hydroxyapatite,$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$))는 DCPD(Dicalcium Phosphate Dihydrate, $CaHPO_4.2H_2O$), DCPA(Dicalcium Phosphate Anhydrate, $CaHPO_4$), OCP(Octacalcium Phosphate, $Ca_4H(PO_4)_3.5/2H_2O$), β-TCP(β-Tcalcium Phosphate, β-$Ca_3(PO_4)_2$), α-TCP(α-Tcalcium Phosphate, α-$Ca_3(PO_4)_2$), Te-CP(Tetracalcium Phosphate, $Ca_4O(PO)_2$) 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.

[102] 여기서, 기재(110)는 글래스, 금속, 플라스틱, 고분자 수지, 세라믹 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 본 발명에서 이를 한정하지 않는다.

[103] 도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Y_2O_3로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다. 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Al_2O_3로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다. 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화인회석[Ca10(PO4)6(OH)2]으로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

[104] 사진에서 "nano grain"으로 표시된 부분은 지금까지 설명한 제1입자를 의미하고, "micro grain"으로 표시된 부분은 지금까지 설명한 제2입자를 의미한다.

[105] 다수의 사진에서 볼 수 있는 바와, 본 발명에 따른 피막을 이루는 제1입자 및 제2입자는 글래스 기판 위에서 원형 또는 구형이 아닌 대략 수평 방향 또는 좌,우 방향으로 길이가 긴 층상 구조 또는 횡 방향으로 누운 침상 구조를 한다. 이러한 수평 방향 또는 횡방향으로 누운 층상 구조 또는 침상 구조에 의해, 본 발명에 따른 피막의 기공률은 종래에 비해 현저히 감소하고, 또한 표면 마이크 크랙 현상이 감소하며, 이에 따라 안정적인 미세 구조가 제공된다.

[106] 따라서, 일례로, 본 발명이 적용된 제품의 반도체 공정에서 내플라즈마 특성이 향상되어, 부식 속도가 저하되고, 이에 따라 반도체 공정 챔버 내에서 입자 비산율이 저하된다.

[107] 더불어, 분석 장비의 한계로 인해 제2입자의 제2입경이 대략 3 ㎛로 설명된 부분도 있지만, 실질적으로 제2입자의 제2입경은 10 ㎛ 이내로 존재할 수 있음을 당업자는 이해하여야 한다.

[108] 이와 같이 하여, 본 발명에서는 제1입경 범위 및 제1최빈수를 갖는 제1입자와, 제1입경보다 상대적으로 큰 제2입경 범위 및 제1최빈수보다 큰 제2최빈수를 갖는 제2입자가 혼합 및 공존하여 피막을 형성함으로써, 피막의 형성 시 적층 속도가 비교적 빠를 뿐만 아니라 광투과율(또는 반투명)이 높은 기재(또는 소재)를 구현하게 된다.

[109] 더욱이, 제1입경 범위 및 제1최빈수를 갖는 제1입자와 제2입경 범위 및 제2최빈수를 갖는 제2입자가 적절히 혼합되어 피막을 형성함으로써, 기공률이 1.0 %보다 작은 안정적인 피막 구조(치밀성이 높은 피막 구조)를 제공하고, 또한 표면 마이크로 크랙 현상도 발생하지 않게 된다.

[110] 더불어, 본 발명에서는 분말의 입경 범위 및 압력 차이를 조절함으로써, 기재의 표면에 형성된 피막의 응력을 원하는 값으로 쉽게 조절할 수 있다.

[111]

[112] 도 9a는 종래 기술에 따른 Y_2O_3로 형성된 피막의 표면 전자 현미경 사진을 도시한 것이고, 도 9b는 본 발명에 따른 Y_2O_3로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

[113] 좀더 구체적으로, 도 9a는 APS(Atmosphere Plasma Spray) 방식에 의해 기재 표면에 형성된 피막의 표면 전자 현미경 사진이다. 여기서, APS 방식은 대기 중에서 고전압을 인가하여 발생되는 직류 방전의 높은 에너지에 불활성 가스 환경을 조성하여 플라즈마를 생성하는데, 이러한 플라즈마의 온도는 대략 10,000 ℃ 내지 20,000 ℃의 초고온의 열 에너지를 가지게 된다. 또한, 이러한 초고온의 플라즈마에 대략 30 ㎛ 내지 50 ㎛의 입경 범위를 갖는 분말을 노출시켜 기재에 용융 및 분사하여 대략 5 ㎛ 내지 10 ㎛의 입경 범위를 갖는 피막을 형성한다. 그러나, 이러한 APS 방식으로 제조된 피막은 초고온 영역에 노출된 분말이 매우 급속도로 상전이 되고, 용융 시간이 불균일함으로써, 도 9a에서와 같이 높은 기공률(예를 들면, 2 내지 5 %)을 가지게 되며, 따라서 피막의 높은 열 충격으로 인해 다수의 마이크로 크랙이 발생된다. 이와 같이 APS 방식에 따른 피막은 높은 비표면적을 갖고 다수의 마이크로 크랙을 가짐으로써, 반도체/디스플레이 제조 공정 적용 시 피막의 입자들이 식각되어 공정 부품을 오염시키고, 최종적으로 반도체/디스플레이 제조 생산물에 손상을 준다.

[114] 한편, 도 9b에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 피막은 치밀하면서도 비표면적이 작음을 볼 수 있다. 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 피막은 기공률이 대략 0.01 % 내지 1.0 %로서 종래의 기공률보다 월등히 작다. 따라서, 본 발명에 따른 피막은 플라즈마 저항성이 월등히 높음을 알 수 있다.

[115] 아래의 표 1은 종래의 APS 방식으로 형성된 피막과, 본 발명에 따른 방식으로 형성된 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 여러가지 물성을 비교한 표이다.

[116] 표 1

[Table 1]

	종래 기술(APS)	본 발명
경도	1~2 GPa	9~13 GPa
접합 강도	5~6 MPa	70~90 MPa
기공률	2~4 %	0.01~1.0 %
내전압	10~20 V/㎛	80~120 V/㎛

[117] 표 1에 기재된 바와 같이, 종래 기술에서는 피막의 경도가 1~2 GPa였으나, 본 발명에서는 9~13 Gpa이다. 또한, 종래 기술에서는 피막의 접합 강도가 5~6 MPa였으나, 본 발명에서는 70~90 MPa이다. 또한, 종래 기술에서는 피막의 기공률이 2~4 %였으나, 본 발명에서는 0.01~1.0 %이다. 마지막으로, 종래 기술에서는 피막의 내전압이 10~20 V/㎛였으나, 본 발명에서는 80~120 V/㎛이다.

[118] 이와 같이 본 발명은 종래 기술에 비하여, 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 경도, 접합 강도, 기공률 및 내전압이 모두 우수하고, 이에 따라 플라즈마 환경에서 피막의 저항성이 향상된다.

[119] 여기서, 경도는 다이아몬드 사각뿔로 피막을 눌러서 생긴 자국으로 측정하고, 접합 강도는 기재에 형성된 피막을 로드 셀로 잡아 당겨서 측정하며, 내전압은 피막 위에 두개의 전극을 설치하여 측정한다. 또한, 기공률은 피막을 절단하여 전자 현미경으로 촬영하여 이미지를 얻고, 이러한 이미지를 영상 처리 소프트웨어가 설치된 컴퓨터로 분석하여 측정한다. 이러한 여러가지 측정 방법은 당업자에게 이미 주지된 내용이므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[120] 한편, 본 발명에 따른 피막이 형성되는 기재는 당연히 플라즈마 환경에 노출되는 부품일 수 있다. 즉, 부품은 반도체 또는 디스플레이 제조용 공정 챔버의 내부 부품일 수 있다. 좀더 구체적으로, 부품은 정전 척(electro static chuck), 히터(heater), 챔버 라이너(chamber liner), 샤워 헤드(shower head), CVD(Chemical Vapor Deposition)용 보트(boat), 포커스링(focus ring), 월 라이너(wall liner), 쉴드(shield), 콜드 패드(cold pad), 소스 헤드(source head), 아우터 라이너(outer liner), 디포지션 쉴드(deposition shiled), 어퍼 라이너(upper liner), 배출 플레이트(exhaust plate), 엣지링(edge ring), 마스크 프레임(mask frame) 및 그 등가물 중에서 어느 하나일 수 있다. 그러나, 본 발명에서 이러한 피막이 형성되는 기재 또는 부품을 한정하는 것은 아니다.

[121] 도 10a는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막의 단면을 촬영한 전자 현미경 사진이고, 도 10b는 임플란트용 픽스쳐에 형성된 바이오 세라믹 표면을 촬영한 전자 현미경 사진이며, 도 10c는 다양한 바이오 세라믹 표면을 촬영한 전자 현미경 사진이다.

[122] 도 10a의 사진에서 "nano grain"으로 표시된 부분은 제1바이오 세라믹 입자를 의미하고, "micro grain"으로 표시된 부분은 제2바이오 세라믹 입자를 의미한다.

[123] 도 10a의 사진에서 볼 수 있는 바와, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막을 이루는 제1바이오 세라믹 입자 및 제2바이오 세라믹 입자는 원형 또는 구형이 아닌 대략 수평 방향 또는 좌,우 방향으로 길이가 긴 층상 구조 또는 횡 방향으로 누운 침상 구조를 한다. 이러한 수평 방향 또는 횡방향으로 누운 층상 구조 또는 침상 구조에 의해, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막의 기공률은 종래에 비해 현저히 감소하고, 또한 표면 마이크 크랙 현상이 감소하며, 이에 따라 안정적인 미세 구조가 제공된다.

[124] 도 10b 및 도 10c에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막은 치아 임플란트용 픽스쳐의 표면에 형성될 수 있고, 이러한 바이오 세라믹 피막은 일정한 표면 거칠기를 갖는다. 일례로, 도 10c에 도시된 바와 같이, 바이오 세라믹 피막의 산술 평균 거칠기(Ra)는 대략 1 ㎛ 또는 2 ㎛ 내지 3 ㎛로 조정될 수 있다. 이와 같이 하여 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막은 표면적이 증가됨으로써, 생체 활성화도를 높일 수 있게 된다.

[125] 바이오 세라믹 분말을 분사하는 노즐 및 피막이 코팅되는 기재 사이의 각도 및 기재를 회전시키는 회전 기구의 회전 속도 등을 조절함으로써, 상술한 표면 거칠기 또는 산술 평균 거칠기(Ra)의 조정이 가능하다. 여기서, 상술한 바와 같이 3차원의 치아 임플란트용 픽스쳐에 피막이 형성되어야 하기 때문에, 치아 임플란트용 픽스쳐를 회전시키기 위한 회전 기구가 공정 챔버 내부에 설치된다.

[126] 아래의 표 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막 및 종래 기술에 따른 바이오 세라믹 피막의 나노 인덴테이션 경도(nano indentation hardness) 및 탄성 계수를 기재한 것이다.

[127] 표 2

[Table 2]

	나노 인덴테이션 경도(GPa)	탄성 계수(GPa)
본 발명	5	82
종래 기술	1.5	50

[128] 나노 인덴테이션 경도 측정 방법에 대해서는 이미 당업자에게 공지된 내용이므로 이에 대한 설명은 생략한다. 또한, 탄성 계수의 측정 방법에 대해서도 이미 당업자에게 공지된 내용이므로 이에 대한 설명은 생략한다.

[129] 표 2에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막의 나노 인덴테이션 경도는 대략 5 GPa이고, 종래 기술(예를 들면, 펄스 레이저 증착 방식)에 따른 바이오 세라믹 피막의 나노 인덴테이션 경도는 대략 1.5 GPa이다. 따라서, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막의 기계적 강도가 종래 기술에 비해

우수함을 알 수 있다.

[130] 또한, 표 2에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막의 탄성 계수는 대략 82 GPa이고, 종래 기술(예를 들면, 펄스 레이저 증착 방식)에 따른 바이오 세라믹 피막의 탄성 계수는 대략 50 GPa이다. 따라서 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막의 내충격성이 종래 기술에 비해 우수함을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막은 외부 충격에 의해 잘 깨지지 않는다.

[131] 한편, 본 발명에 따른 피막과 플라즈마 스프레이 방식에 의한 피막의 비커스 경도를 비교할 경우, 본 발명에 의한 피막은 대략 480 HV의 경도를 갖고, 플라즈마 스프레이 방식에 의한 피막은 대략 450 내지 500 HV의 경도를 갖는다.

[132] 더불어, 바이오 세라믹 벌크(대략 1300 ℃에서 소결)의 탄성 계수가 80 GPa이고, 플라즈마 스프레이 방식에 의한 피막의 탄성 계수가 대략 40 GPa이다. 따라서, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막은 마치 소결된 상태의 벌크보다 더 높은 탄성 계수를 가짐을 알 수 있다.

[133] 이와 같이 하여, 종래에는 치밀한 바이오 세라믹 피막의 제조가 어려웠으나, 본 발명에서는 상술한 바와 같이 복합 입자 입경을 갖도록 피막을 형성함으로써, 넓은 표면적, 우수한 기계적 강도 및 내충격 특성을 갖게 된다.

[134] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막 및 종래 기술에 따른 바이오 세라믹 피막의 엑스 레이(X-ray) 결정 분석 결과를 도시한 그래프이다. 도 11a 및 도 11b에서, X축은 각도이고, Y축은 세기(개수 또는 CPS)이다.

[135] 도 11a에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 분말 및 이를 이용하여 형성한 피막에서는 엑스 레이 결정 분석 결과가 거의 동일한 피크값을 가짐을 볼 수 있다. 더욱이, 도시하지는 않았으나, 본 발명에 따른 피막은 대략 700 ℃로 열처리된 경우에도, 바이오 세라믹 분말 및/또는 열처리 전의 피막에서와 거의 동일한 피크값을 갖는다.

[136] 그러나, 도 11b에 도시된 바와 같이, 종래 기술(예를 들면, 플라즈마 스프레이 코팅 방식)에서는 바이오 세라믹 피막의 형성/적층 후 상전이 현상이 크게 발생하였음을 알 수 있다. 즉, 바이오 세라믹 피막의 형성 후, 수산화인회석이 상전이되어 수산화인회석의 함량이 작아지는 대신 산화 칼슘(CaO) 및 TTCP(Tetracalcium Phosphate)의 함량이 증가함을 볼 수 있다.

[137] 따라서, 종래에는 수산화인회석의 함량을 높이기 위해 반드시 열처리 공정을 수행하여야 하고, 이에 따라 제조 공정 시간이 길어질 뿐만 아니라 제조 비용도 증가한다. 즉, 도 11b에 도시된 바와 같이, 열처리 후에는 산화 칼슘의 양이 작아지고, 수산화인회석의 함량은 다시 증가함을 볼 수 있다.

[138] 도 12a 및 도 12b는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막이 형성된 임플란트 픽스쳐를 도시한 사진이다.

[139] 도 12a에 도시된 바와 같이, 복합 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막을 임플란트 픽스쳐에 형성할 경우, 그 색상은 일반적으로 검은색으로 나타난다.

그러나, 이러한 검은색은 환자 및 의사가 기피하는 색상이고, 이에 따라 본 발명에서는 도 12b에 도시된 바와 같이, 백색의 바이오 세라믹 피막이 임플란트 픽스쳐에 형성되도록 하였다.

[140] 이를 위해 본 발명에서는 수산화인회석에 산화 티타늄을 균일하게 혼합한 분말, 상술한 장치 및 방법을 이용하여 도 11b에서와 같은 백색의 바이오 세라믹 피막을 형성하였다. 이로 인해 환자와 의사의 심리적 안정 효과를 높일 수 있게 된다.

[141] 도 13a는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 바이오 세라믹 피막이 형성된 픽스쳐의 단면을 촬영한 전자 현미경 사진이고, 도 13b 내지 도 13e는 바이오 세라믹 피막의 성분 분석 결과를 촬영한 전자 현미경 사진이다.

[142] 도 13a에 도시된 바와 같이 기재로서 임플란트용 픽스쳐가 이용되었고, 그 표면에 일정 두께의 바이오 세라믹(여기서는, 수산화인회석 및 산화 티타늄의 혼합물) 피막이 형성되어 있다.

[143] 도 13b에 도시된 바와 같이, 피막중 인(P)의 성분이 균일하게 분포하고 있고, 도 13c에 도시된 바와 같이, 피막중 칼슘(Ca)의 성분이 균일하게 분포하고 있으며, 도 13d에 도시된 바와 같이 티타늄(Ti)의 성분도 균일하게 분포하고 있고, 도 13e에 도시된 바와 같이 산소(O)의 성분도 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있다.

[144] 즉, 본 발명에서는 수산화인회석 및 산화 티타늄이 균일하게 분포하는 바이오 세라믹 피막을 얻을 수 있다.

[145] 여기서, 비록 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막은 기재로서 임플라트용 픽스쳐를 예로 들었으나, 상기 기재로서 대부분의 인체 삽입 기구물이 가능하다. 일례로, 임플란트용 픽스쳐뿐만 아니라, 인공 관절 또는 그 등가물도 가능하다.

[146] 아래 표 3은 본 발명 및 종래 기술에 따른 바이오 세라믹 피막의 접합 강도(표면 결합력 또는 인장 강도)를 기재한 것이다. 표 3에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 피막의 접합 강도는 종래 기술에 비해 향상됨을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 바이오 세라믹 피막은 종래 기술에 비해 임플란트용 픽스쳐, 인공 관절과 같은 인체 삽입 기구물로부터 잘 분리되지 않는다.

[147] 표 3

[Table 3]

	본 발명	종래 기술
접합 강도	30 MPa	15 MPa

[148] 여기서, 접합 강도 측정 방법은 우선 일례로 티타늄 기판 상에 바이오 세라믹 피막(HA)을 증착시킨 후, 피막 상부층에 에폭시 접착제를 도포하여 접합 강도 측정용 지그를 접합시킨다. 그런 후, 분석 장비로서 UTM(Universal Testing Machine, 알엔비 RB-302ML)을 이용하여 최대 하중 450Kgf/cm^2, 1mm/min으로 측정하였다. 여기서 종래 기술은 플라즈마 스프레이 코팅 방식으로 형성된

바이오 세라믹 피막을 의미한다.

[149] 이와 같이 하여, 본 발명에서는 고온 증착 공정이 아닌 상온 증착 공정이 가능하여 바이오 세라믹 예를 들면, 수산화인회석에서 칼슘(Ca)과 인(P)이 분리되는 현상이 발생하지 않았으며, 또한 종래에 필수적이던 열처리 공정도 생략할 수 있게 된다. 즉, 본 발명에서는 바이오 세라믹의 순도 및 결정성이 소재 본연의 특성을 유지하게 된다.

[150] 또한, 본 발명에서는 바이오 세라믹 분말을 분사하는 노즐 및 피막이 코팅되는 기재 사이의 각도 및 기재를 회전시키는 회전 기구의 회전 속도 등을 조절함으로써, 표면 거칠기 또는 산술 평균 거칠기(Ra)의 조정이 가능해진다. 따라서, 본 발명에서는 표면 거칠기 및 표면적이 증가된 피막으로 인해, 생체 활성화도를 높일 수 있게 된다.

[151] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 피막 입자 입경을 갖는 절연 피막이 구리 기재 위에 형성된 사진을 도시한 것이다.

[152] 여기서, 구리 기재는, 상술한 바와 같이, LED(Light Emitting Diode)용 기판 또는 히트싱크, 차량의 ECU(Electronic Control Unit)용 기판 또는 히트싱크, 차량의 점화 모듈용 기판 또는 히트싱크, 전력 반도체 모듈의 기판 또는 히트싱크, 전력 컨버터의 기판 또는 히트싱크, 또는 연료 전지용 방열 기판일 수 있으나, 본 발명에서 이를 한정하지 않는다.

[153] 또한, 구리 기재 위에 형성된 절연 피막은, 예를 들면, 알루미나(Al_2O_3)일 수 있으며, 이러한 절연 피막의 최대 두께는 45 ㎛가 되도록 하였다.

[154] 도 14에 도시된 바와 같이, 절연 피막은 구리 기재 위에서 반투명하게 형성되었으며, 또한 절연 피막은 구리 기재로부터 박리되지 않음을 확인하였다.

[155] 더불어, 이러한 절연 피막과 플라즈마 스프레이 방식에 의한 절연 피막의 비커스 경도를 비교할 경우, 본 발명에 의한 절연 피막은 대략 714 HV의 경도를 갖고, 플라즈마 스프레이 방식에 의한 피막은 대략 450 내지 500 HV의 경도를 갖는다. 더불어, 본 발명에 따른 절연 피막의 탄성 계수는 대략 152 GPa이고, 종래 기술에 따른 절연 피막의 탄성 계수는 대략 50 GPa이다. 따라서 본 발명에 따른 절연 피막의 내충격성이 종래 기술에 비해 우수함을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 절연 피막은 외부 충격에 의해 잘 깨지지 않는다.

[156] 아래 표 4는 본 발명 및 종래 기술에 따른 절연 피막의 접합 강도(표면 결합력 또는 인장 강도)를 기재한 것이다. 표 1에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 절연 피막의 접합 강도는 종래 기술에 비해 향상됨을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 절연 피막은 종래 기술에 비해 기재부터 잘 분리되지 않는다.

[157] 표 4

[Table 4]

	본 발명	종래 기술
접합 강도	26 MPa	15 MPa

[158] 여기서, 접합 강도 측정 방법은 우선 일례로 구리 기판 상에 절연 피막을 증착시킨 후, 절연 피막의 상부층에 에폭시 접착제를 도포하여 접합 강도 측정용 지그를 접합시킨다. 그런 후, 분석 장비로서 UTM(Universal Testing Machine, 알엔비 RB-302ML)을 이용하여 최대 하중 450Kgf/cm^2, 1mm/min으로 측정하였다. 여기서 종래 기술은 플라즈마 스프레이 코팅 방식으로 형성된 절연 피막을 의미한다.

[159] 도 15는 절연 분말의 입경에 따라 적층된 절연 피막의 내전압을 도시한 그래프이다. 도 15에서, X축은 절연 분말의 입경[㎛]을 의미하고, Y축은 내전압[V/㎛]을 의미한다. 또한, 아래 표 5는 절연 분말 입경, 절연 피막 두께, 내전압을 정리한 것이다.

[160] 표 5

[Table 5]

분말 입경[㎛]	피막 두께 [㎛]	내전압[V/㎛]
0.5	3.6	170
1.0	9.8	183
4.0	22.5	195
48.9	0	0
62.5	0	0

[161] 도 15 및 표 5에서와 같이, 절연 분말의 입경이 0.5 ㎛ 일 경우, 절연 피막의 두께는 3.6 ㎛로 형성되고, 내전압은 170 V/㎛로 측정되었다. 또한, 절연 분말의 입경이 1.0 ㎛ 일 경우, 절연 피막의 두께는 9.8 ㎛로 형성되고, 내전압은 183 V/㎛로 측정되었다. 또한, 절연 분말의 입경이 4 ㎛ 일 경우, 절연 피막의 두께는 22.5 ㎛로 형성되고, 내전압은 195 V/㎛로 측정되었다. 또한, 절연 분말의 입경이 48.8 ㎛ 및 62.5 ㎛ 일 경우, 절연 피막은 형성되지 않았으며, 따라서 내전압도 측정할 수 없었다. 여기서, 각 절연 피막의 형성 시간은 동일하다.

[162] 이와 같이 하여, 본 발명은 절연 분말의 입경이 4.0 ㎛ 일 경우, 동일 시간동안 가장 두꺼운 두께(22.5 ㎛)의 절연 피막을 얻을 수 있었고, 또한 이때 가장 높은 내전압(195 V/㎛)을 얻을 수 있었다. 한편, 이때 형성된 절연 피막은 도 6a 및 도 6b에 도시된 사진과 같았으며, 도 7a 및 도 7b의 사진에서와 같이 본 발명은 복합 피막 입자 입경을 가지는 멀티 구조로 인하여, 후막 증착이 가능하고 또한 높은 내전압 특성을 갖는다.

[163] 실질적으로, 절연 분말의 입경이 각각 0.5 ㎛, 1.0 ㎛, 4.0 ㎛, 48.8 ㎛ 및 62.5 ㎛이고, 상기 각 절연 분말을 기재에 동일 시간동안 분사하여 적층/형성한 절연 피막 두께는 각각 0.36 ㎛, 9.8 ㎛, 22.5 ㎛, 0 ㎛ 및 0 ㎛로 측정되었다. 즉, 절연 분말의 입경이 대략 4.0 ㎛였을 때 가장 두꺼운 22.5 ㎛의 절연 피막 두께를 얻을 수 있었다. 더불어, 절연 분말의 입경이 0.5 ㎛ 및 1.0 ㎛일 경우 적층/형성된 절연

피막의 두께는 상대적으로 작은 0.36 ㎛ 및 9.8 ㎛이였고, 절연 분말의 입경이 48.8 ㎛ 및 62.5 ㎛ 였을 경우에는 절연 피막이 형성되지 않았다.

[164] 도 16a 및 도 16b는 본 발명의 일 실시예에 따른 절연 피막 및 패턴이 형성된 기판 및 히트싱크를 도시한 단면도이다.

[165] 도 16a 및 도 16b에 도시된 바와 같이, 기재는 구리 및/또는 알루미늄과 같은 금속, 또는 세라믹으로 이루어진 기판(301) 또는 히트싱크(401) 일 수 있고, 기재의 표면에 본 발명에 따른 일정 두께의 절연 피막(300)이 형성될 수 있다. 즉, 절연 피막(300)은 기판(301)의 표면에 형성되거나, 또는 히트싱크(401)의 표면에 직접 형성될 수 있다. 또한, 절연 피막(300)에는 다수의 도전성 패턴(302)이 형성될 수 있다.

[166] 여기서, 본 발명에 따른 절연 피막은 대략 1 ㎛ 내지 50 ㎛의 두께로 형성되고, 기공률은 상술한 바와 같이 대략 0.01 % 내지 1.0 %로 형성되며, 이때 내전압은 대략 195 V/㎛으로 측정되었다.

[167] 이와 같이 절연 피막의 두께가 대략 50 ㎛보다 작고, 기공률이 대략 0.01 % 내지 1.0 %의 범위일 경우, 기판 또는 히트싱크의 방열 성능이 종래에 비해 향상된다. 다르게 설명하면, 절연 피막의 두께가 대략 50 ㎛보다 크고, 또한 기공률이 1.0 %보다 클 경우, 기판 또는 히트싱크의 방열 성능이 현저히 저하됨으로써, 상술한 LED(Light Emitting Diode), 차량의 ECU(Electronic Control Unit), 차량의 점화 모듈, 전력 반도체 모듈, 또는 연료 전지의 방열 성능 역시 저하되나, 본 발명에서는 이러한 문제가 발생되지 않는다.

[168] 또한, 본 발명은 절연 피막의 내전압이 195 V/㎛까지 증가하므로, 절연 피막 위의 도전 패턴에 흘려 보낼 수 있는 전류가 상대적으로 증가한다. 다르게 설명하면, 절연 피막의 내전압이 195 V/㎛보다 작게 되면, 상술한 LED(Light Emitting Diode), 차량의 ECU(Electronic Control Unit), 차량의 점화 모듈, 전력 반도체 모듈, 또는 연료 전지의 전류 성능(고전류를 흘릴 수 있는 능력) 역시 저하되나, 본 발명에서는 이러한 문제가 발생되지 않는다.

[169] 또다르게 설명하면, 종래에는 내전압을 향상시키기 위해 접착제를 이용하여 50 ㎛보다 두꺼운 절연 피막을 기재에 직접 부착하거나, 또는 이종 소재를 이용하여 다층 절연 피막을 기재에 형성하였다. 그러나, 이러한 경우 절연 피막의 내전압이 향상되기는 하나, 전체적인 절연 피막의 두께가 두꺼워 짐으로써 방열 성능이 현저히 감소하는 문제가 있었다.

[170] 그러나, 본 발명에서는 제1입경 범위 및 제1최빈수를 갖는 제1절연 입자와, 제1입경보다 상대적으로 큰 제2입경 범위 및 제1최빈수보다 큰 제2최빈수를 갖는 제2절연 입자가 혼합 및 공존하여 절연 피막을 형성함으로써, 상대적으로 얇은 두께에도 불구하고 내전압 특성이 향상되어 도전 패턴에 흘릴 수 있는 전류량이 크고, 또한 방열 성능이 향상된다.

[171] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 복합 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법 및 이에 따른 피막을 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본

발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 정신이 있다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

[172] 본 발명의 산업상 이용 분야는 내플라즈마 피막, 바이오 세라믹 피막, 내절연 피막 분야이다..

청구범위

[청구항 1] 분말 공급부로부터 분말 제1입경 범위를 갖는 다수의 분말을 공급받고, 이송 가스를 이용하여 상기 분말을 이송하는 단계; 및 상기 이송된 분말을 공정 챔버 내의 기재에 100 내지 500 m/s의 속도로 충돌 및 파쇄시켜, 피막 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1입자와, 상기 피막 제1입경 범위보다 큰 피막 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2입자가 혼합된 피막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1입자의 피막 제1입경 범위는 200 nm 내지 900 nm이며, 상기 제2입자의 피막 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 ㎛인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 분말의 분말 제1입경 범위는 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 제1입자의 최대 개수는 상기 피막 제1입경 범위 중 250 nm 내지 350 nm의 사이에서 존재하고, 상기 제2입자의 최대 개수는 상기 피막 제2입경 범위 중 1.0 ㎛ 내지 1.2 ㎛의 사이에서 존재함을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 제1입자의 개수가 상기 제2입자의 개수보다 많은 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 피막의 기공률은 0.01 % 내지 1.0 %인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 제1입자와 상기 제2입자의 단면적 비율은 9:1 내지 5:5인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 피막을 형성하는 단계에서 상기 이송 가스 또는 상기 기재가 0 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 유지됨을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 분말은 취성 재료 또는 연성 재료인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 분말은 이트륨 계열 산화물, Y_2O_3-Al_2O_3 계열 화합물, AlN, Si_3

N_4, TiN, B_4C, ZrO_2, Al_2O_3, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 바이오 글래스, 글래스 매트릭스 내부에 열처리에 의해 결정을 석출시킨 결정화 글래스 및 이산화 티타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막의 형성 방법.

[청구항 10] 분말 입경 범위가 0.1 ㎛ 내지 50 ㎛인 분말을 이용하여 형성한 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막에 있어서,
제1입경 범위를 갖는 다수의 제1입자; 및
상기 제1입경 범위보다 큰 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2입자를 포함하고,
상기 제1입자 및 제2입자가 혼합된 채로 기재에 코팅되어 피막을 형성하며,
상기 제1입자의 제1입경 범위는 200 nm 내지 900 nm이고,
상기 제2입자의 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 ㎛인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 제1입자의 최대 개수는 상기 피막 제1입경 범위 중 250 nm 내지 350 nm의 사이에서 존재하고,
상기 제2입자의 최대 개수는 상기 피막 제2입경 범위 중 1.0 ㎛ 내지 1.2 ㎛의 사이에서 존재함을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 12] 제 10 항에 있어서,
상기 제1입자의 개수가 상기 제2입자의 개수보다 많은 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 13] 제 10 항에 있어서,
상기 피막의 기공률은 0.01 % 내지 1.0 %인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 14] 제 10 항에 있어서,
상기 제1입자와 상기 제2입자의 단면적 비율은 9:1 내지 5:5인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 15] 제 10 항에 있어서,
상기 제1,2입자는 취성 재료 또는 연성 재료인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 16] 제 10 항에 있어서,
상기 제1,2입자는 이트륨 계열 산화물, Y_2O_3-Al_2O_3 계열 화합물, AlN, Si_3N_4, TiN, B_4C, ZrO_2, Al_2O_3, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 바이오 글래스, 글래스 매트릭스 내부에 열처리에 의해 결정을 석출시킨 결정화 글래스 및 이산화 티타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종

또는 2종의 혼합물인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

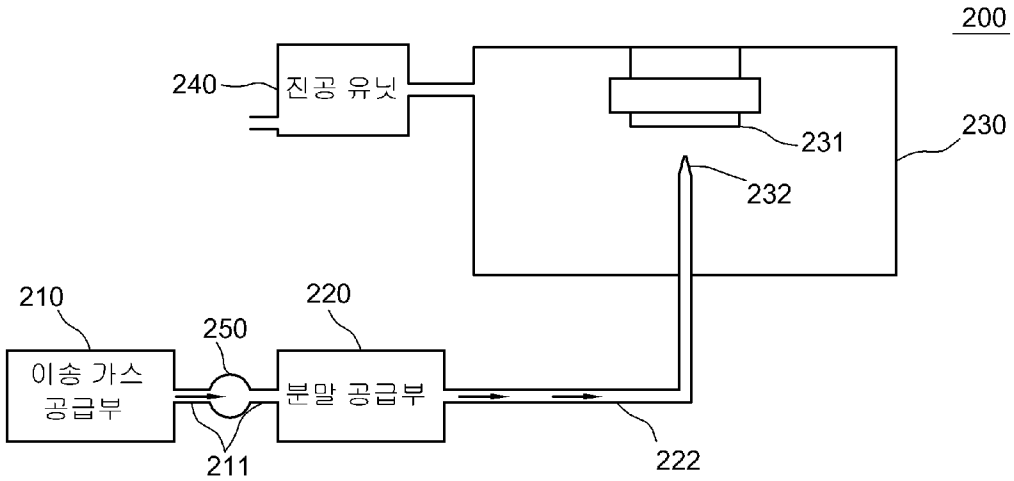
[청구항 17] 제 10 항에 있어서,
상기 기재는 플라즈마 환경에 노출되는 부품, 인체 삽입 기구물, LED(Light Emitting Diode)용 기판 또는 히트싱크, 차량의 ECU(Electronic Control Unit)용 기판 또는 히트싱크, 차량의 점화 모듈용 기판 또는 히트싱크, 전력 반도체 모듈의 기판 또는 히트싱크, 전력 컨버터의 기판 또는 히트싱크, 또는 연료 전지용 방열 기판인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 18] 제 17 항에 있어서,
상기 부품은 반도체 또는 디스플레이 제조용 공정 챔버의 내부 부품인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

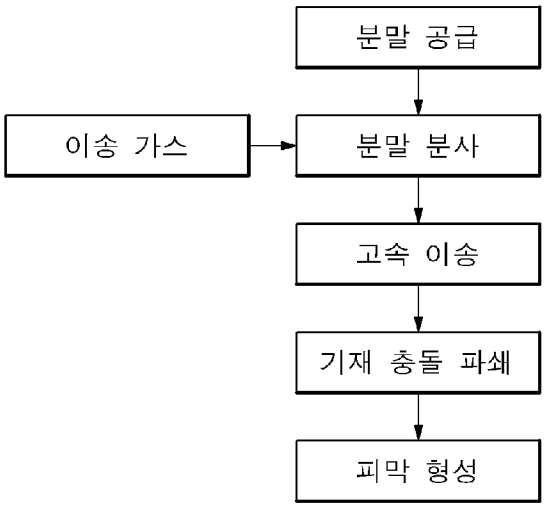
[청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 부품은 정전 척(electro static chuck), 히터(heater), 챔버 라이너(chamber liner), 샤워 헤드(shower head), CVD(Chemical Vapor Deposition)용 보트(boat), 포커스링(focus ring), 월 라이너(wall liner), 쉴드(shield), 콜드 패드(cold pad), 소스 헤드(source head), 아우터 라이너(outer liner), 디포지션 쉴드(deposition shiled), 어퍼 라이너(upper liner), 배출 플레이트(exhaust plate), 엣지링(edge ring) 및 마스크 프레임(mask frame) 중에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

[청구항 20] 제 17 항에 있어서,
상기 인체 삽입 기구물은 임플란트용 픽스쳐 또는 인공 관절인 것을 특징으로 하는 복합 피막 입자 입경을 갖는 피막.

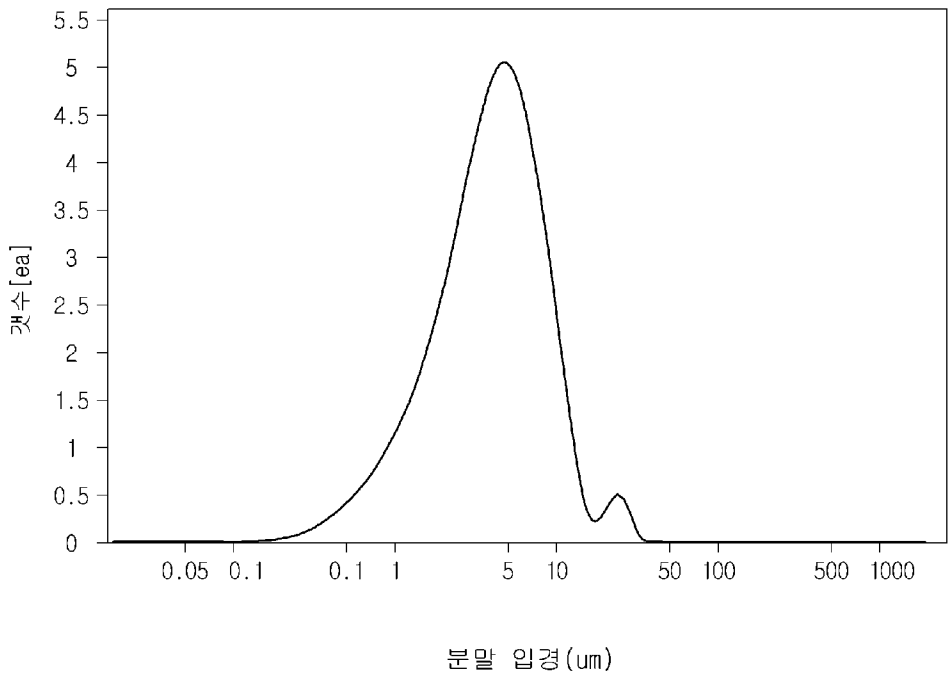
[Fig. 1]



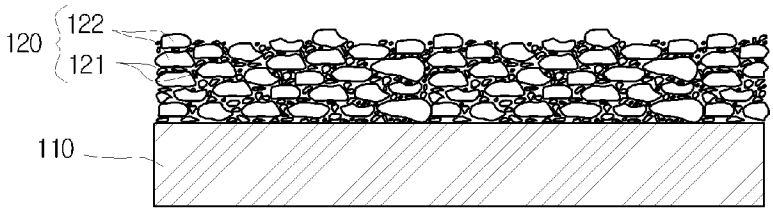
[Fig. 2]



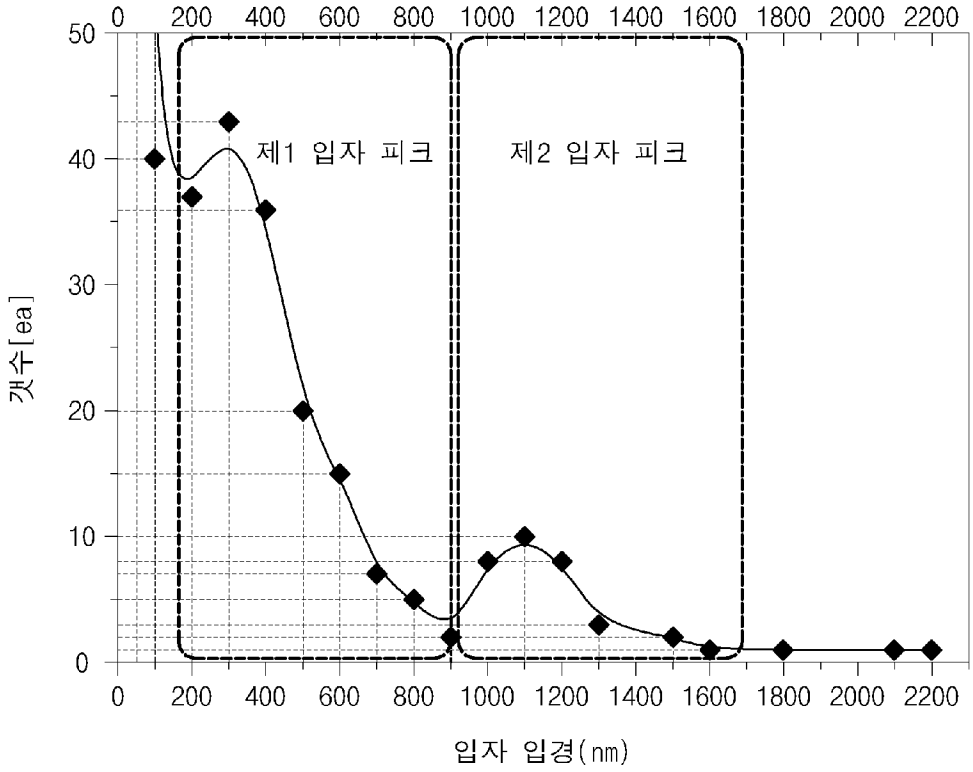
[Fig. 3]



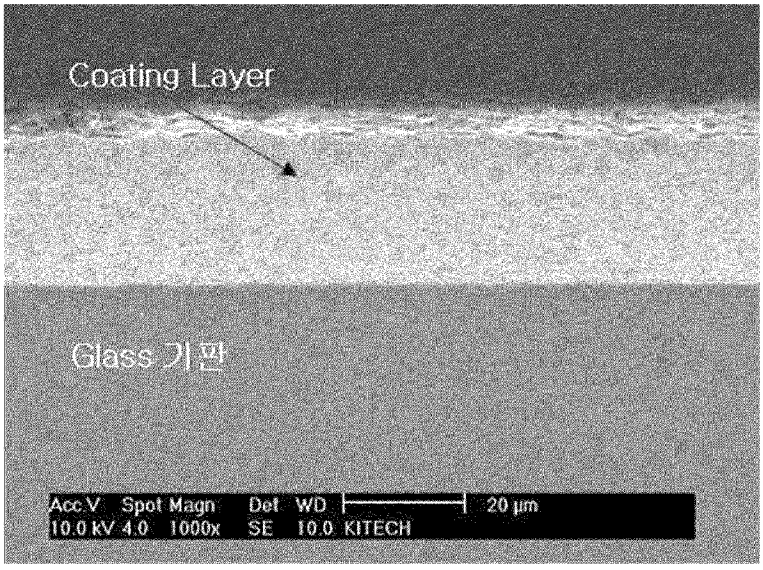
[Fig. 4]



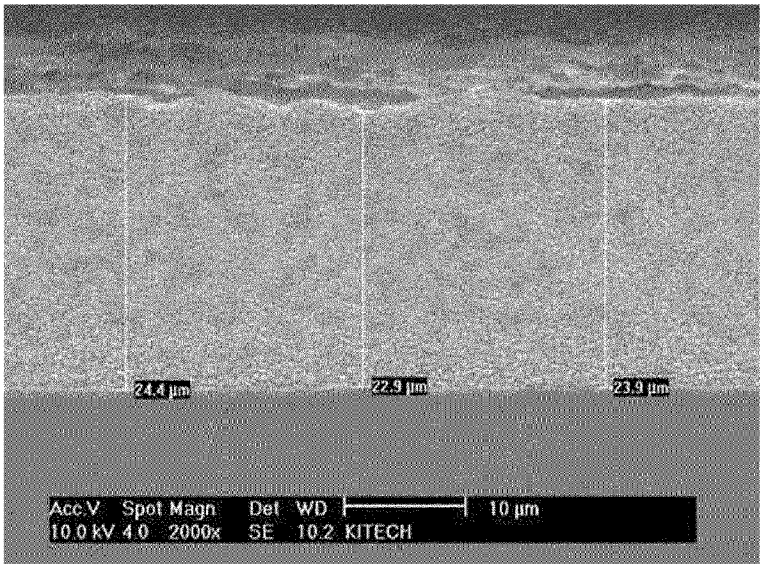
[Fig. 5]



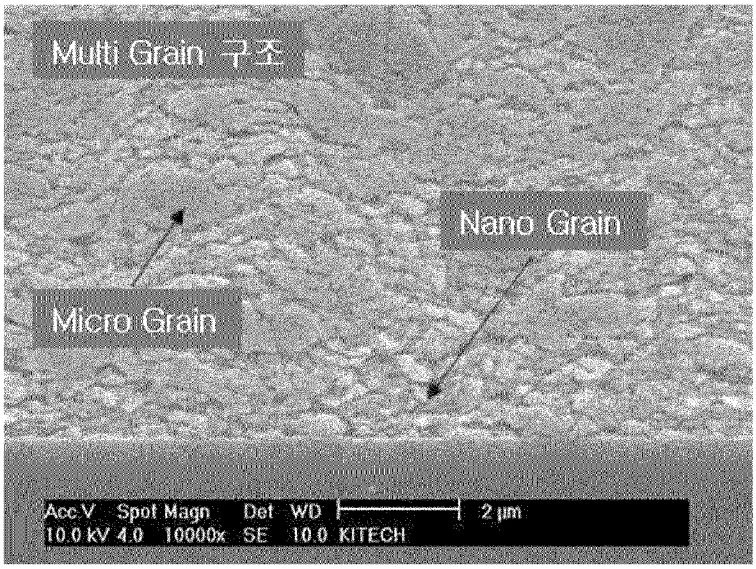
[Fig. 6a]



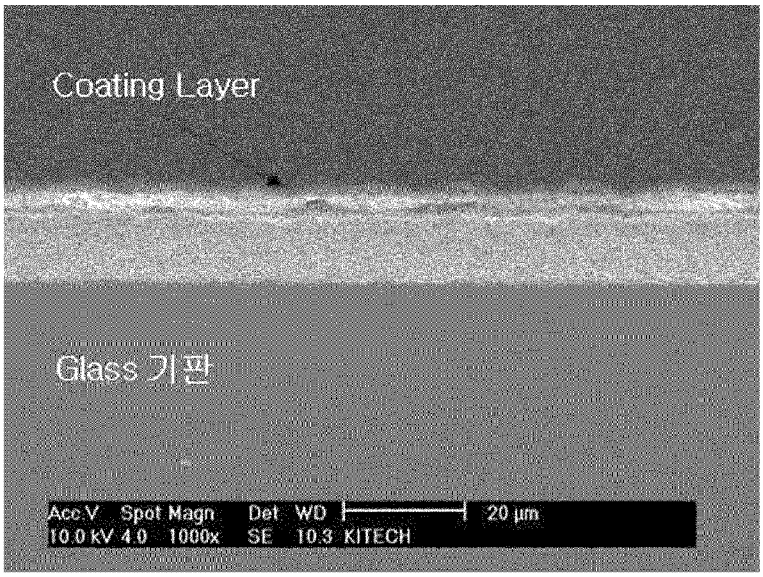
[Fig. 6b]



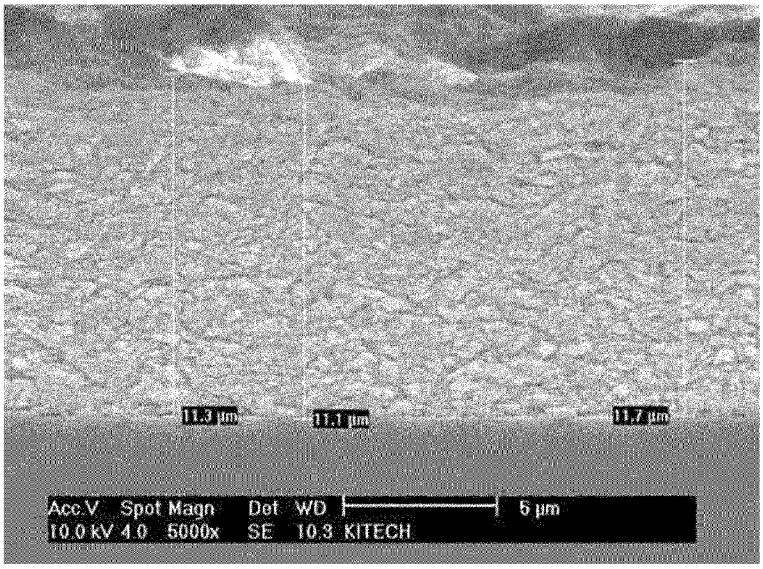
[Fig. 6c]



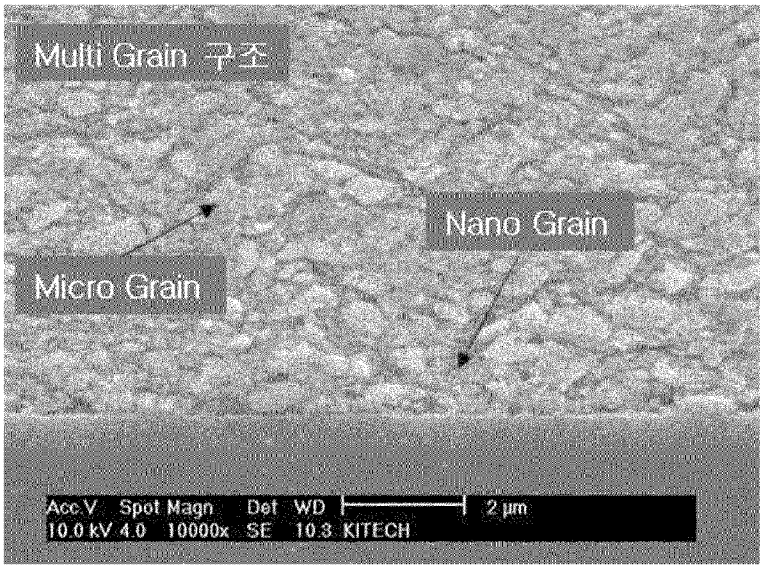
[Fig. 7a]



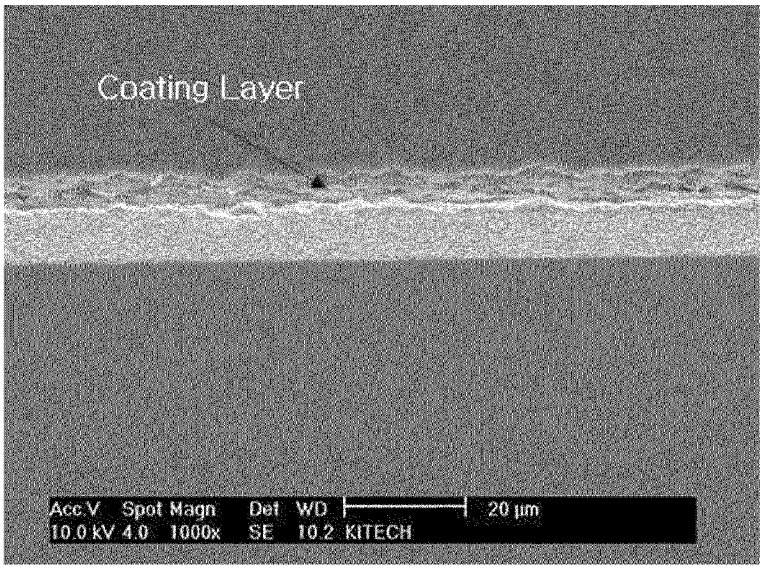
[Fig. 7b]



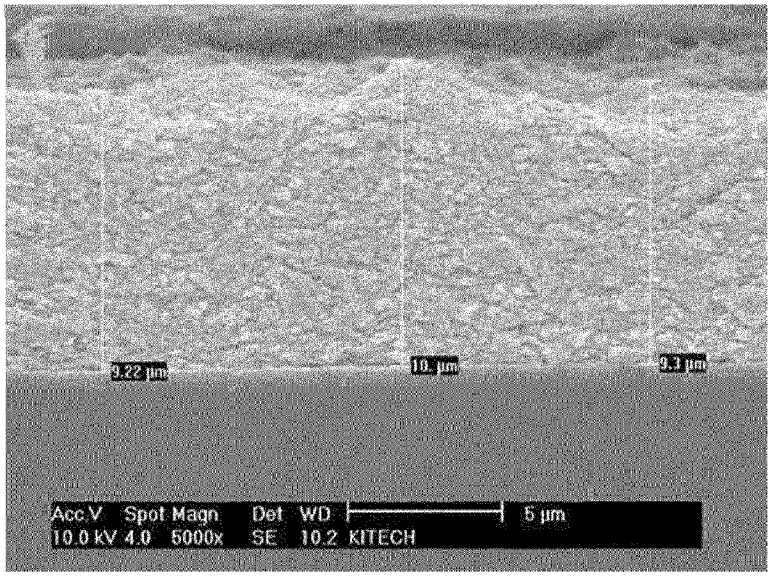
[Fig. 7c]



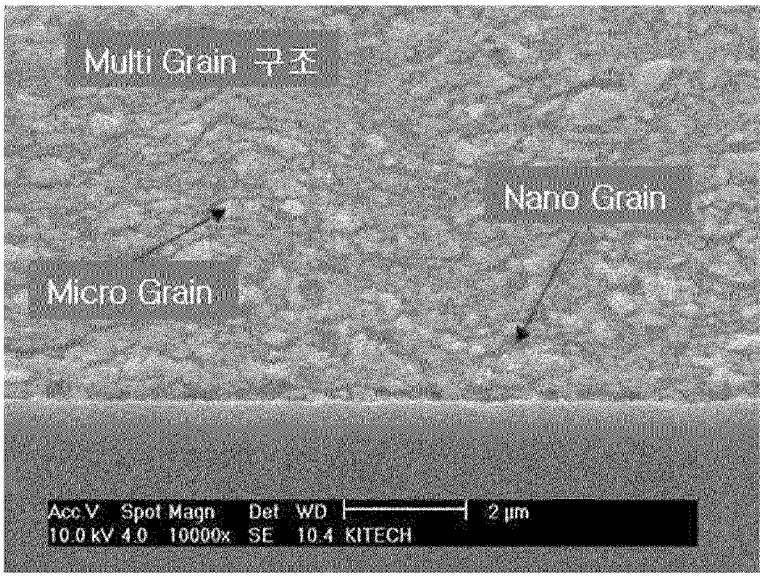
[Fig. 8a]



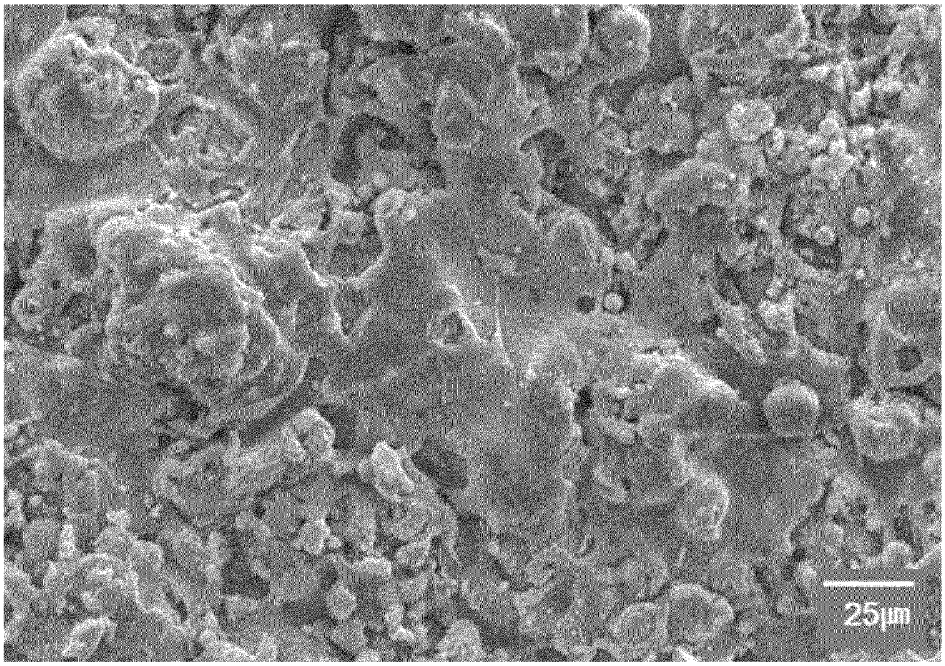
[Fig. 8b]



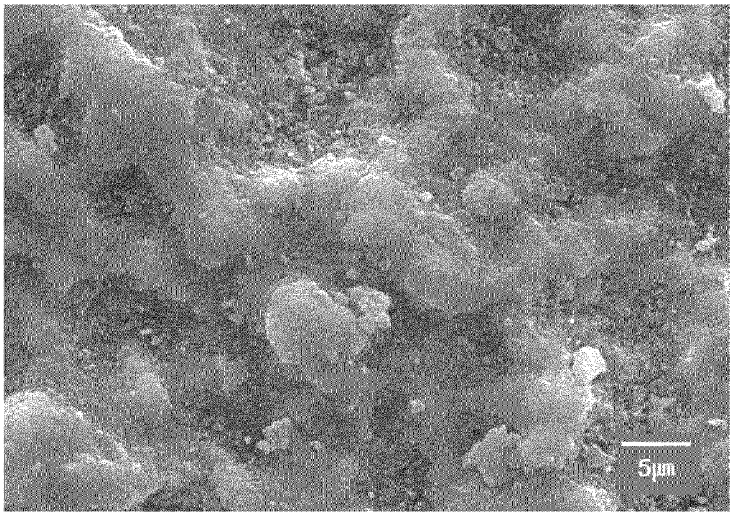
[Fig. 8c]



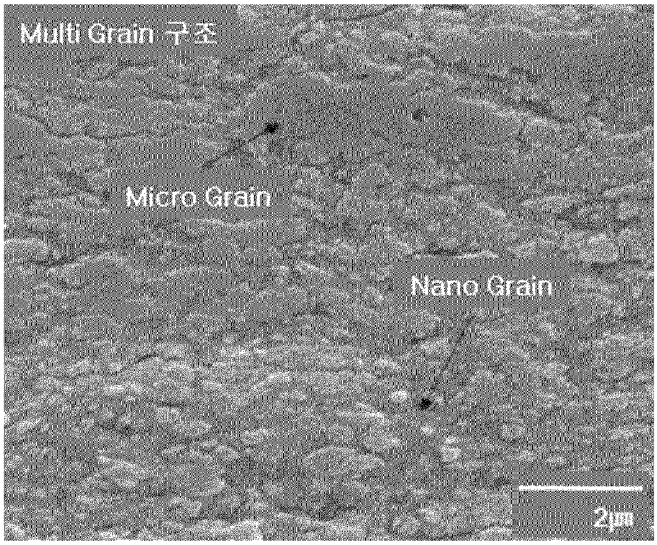
[Fig. 9a]



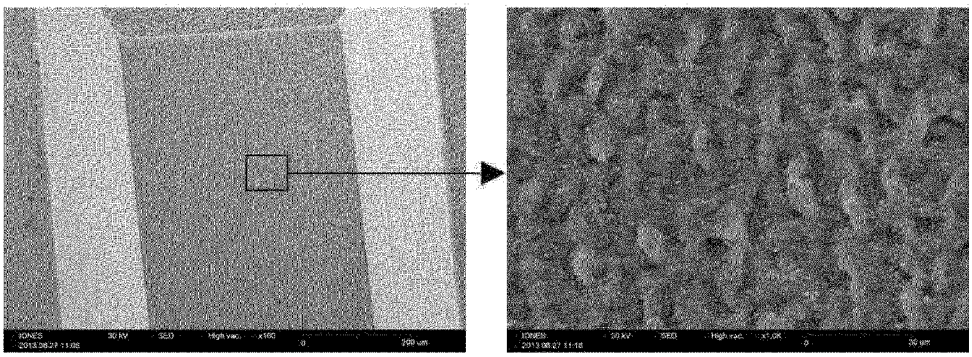
[Fig. 9b]



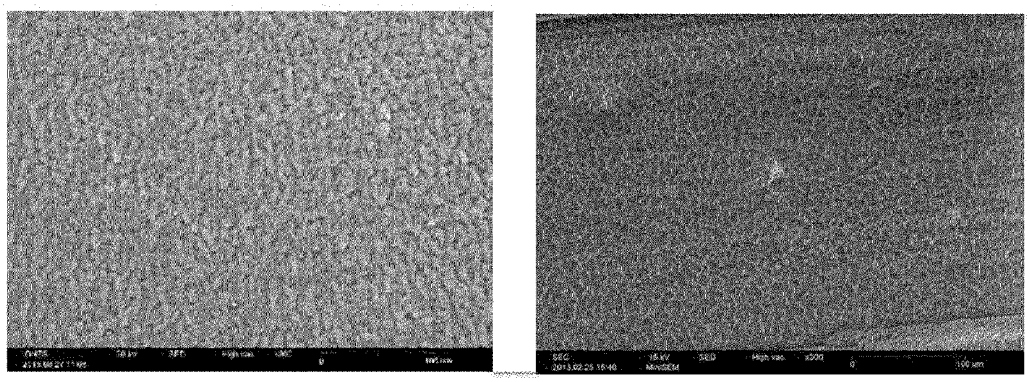
[Fig. 10a]



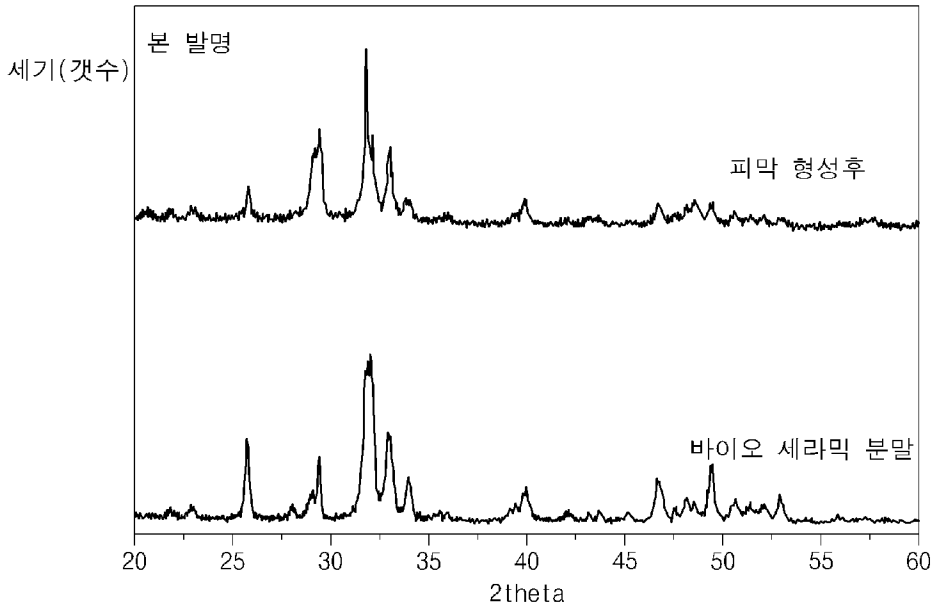
[Fig. 10b]



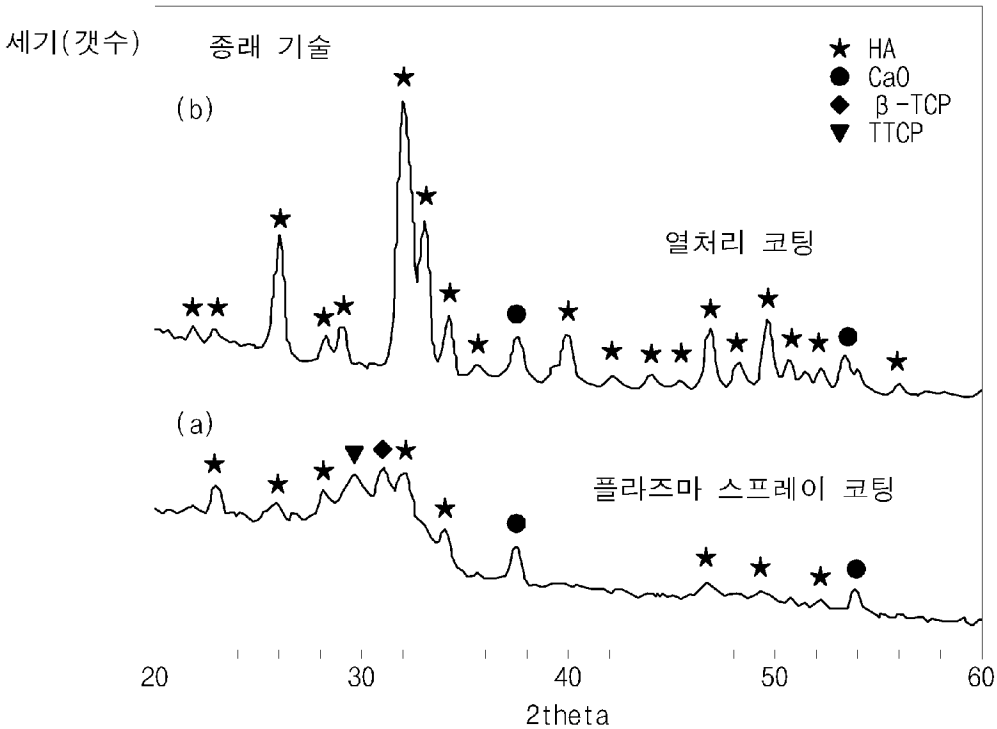
[Fig. 10c]



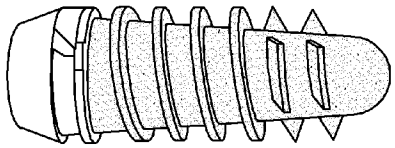
[Fig. 11a]



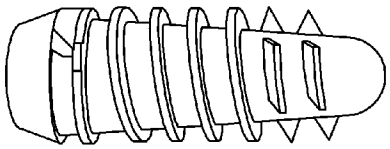
[Fig. 11b]



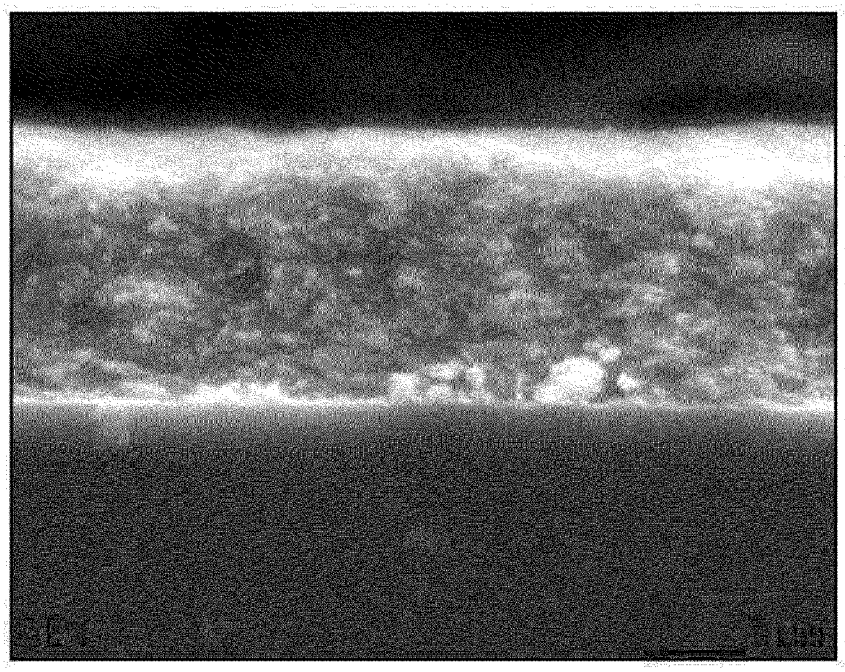
[Fig. 12a]



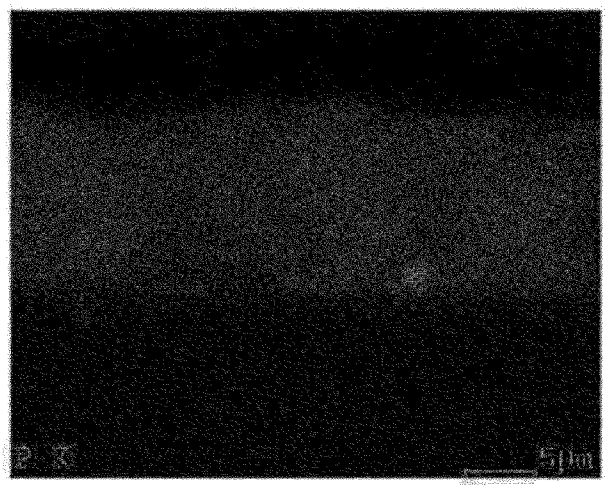
[Fig. 12b]



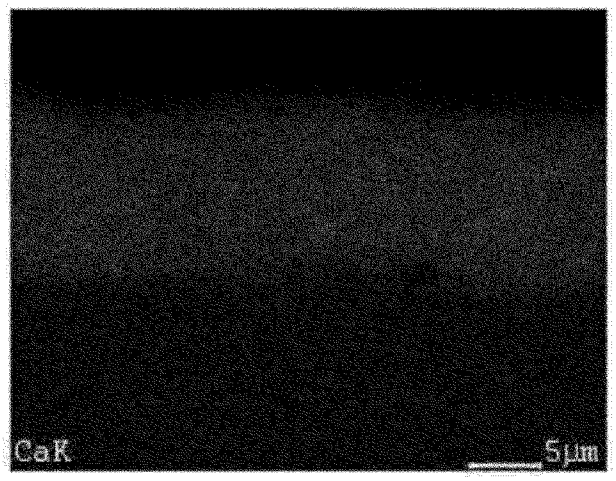
[Fig. 13a]



[Fig. 13b]



[Fig. 13c]



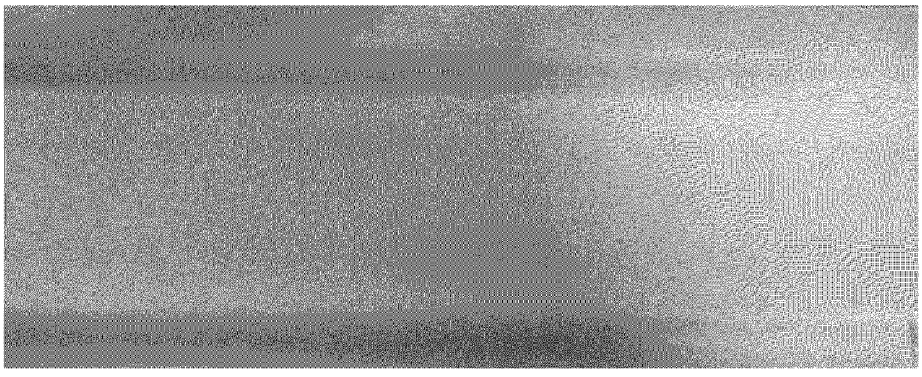
[Fig. 13d]



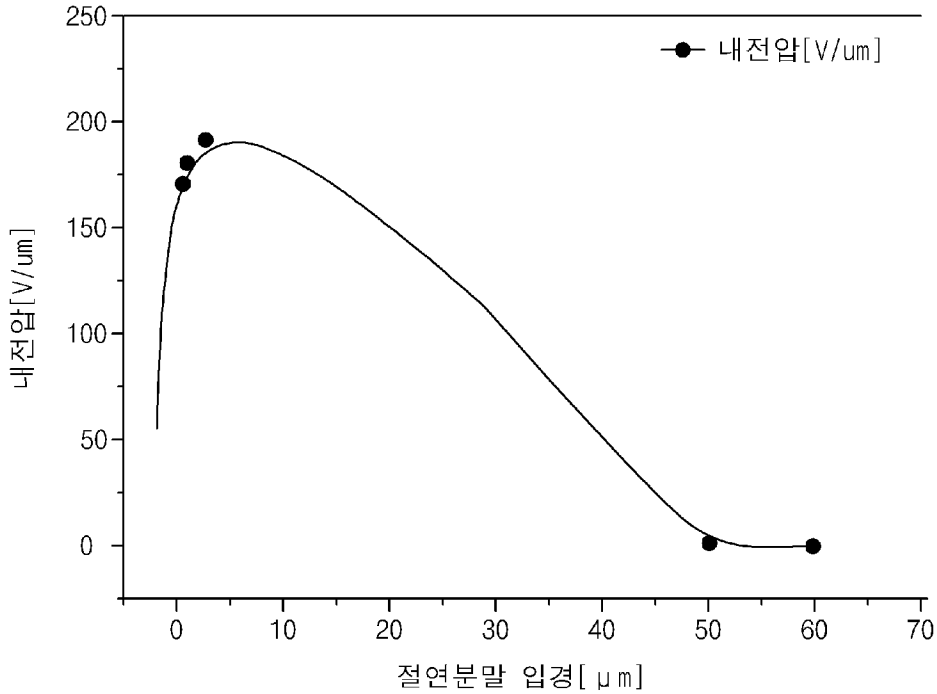
[Fig. 13e]



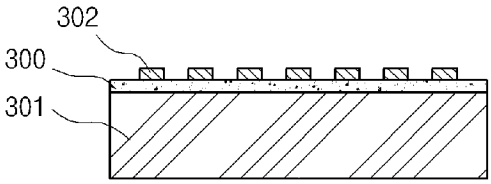
[Fig. 14]



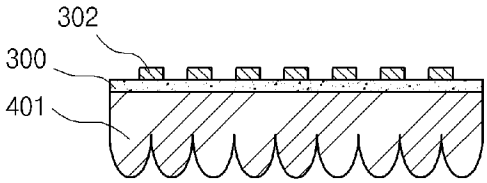
[Fig. 15]



[Fig. 16a]



[Fig. 16b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/011795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 26/00(2006.01)i, C23C 24/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 26/00; C23C 24/04; H01M 4/90; A61L 27/28; C01G 25/00; C04B 35/49; H01M 14/00; C04B 35/505; H01M 4/86; C23C 24/08; C23C 24/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: composite coating particle, process chamber, collision, crushing, diameter

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-208901 A (NISSAN MOTOR CO LTD.) 25 July 2003 See claim 1, [0027], [0049]-[0051], figure 2	1-20
A	JP 2012-243629 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY et al.) 10 December 2012 See claim 1, [0013], [0059], table 1, figure 2	1-20
A	KR 10-2009-0123620 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 02 December 2009 See abstract, claims 1-2, 4, 6	1-20
A	KR 10-2012-0100697 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 12 September 2012 See claims 1, 3, 6	1-20
A	JP 2011-208166 A (IWATE INDUSTRIAL RESEARCH CENTER et al.) 20 October 2011 See claims 1, 8, figure 1	1-20
A	KR 10-2009-0112657 A (LTT BIO-PHARMA CO., LTD. et al.) 28 October 2009 See abstract, claims 1, 23	1-20
A	KR 10-1075993 B1 (IONES) 21 October 2011 See claim 1	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 JANUARY 2015 (06.01.2015)	**07 JANUARY 2015 (07.01.2015)**

Name and mailing address of the ISA/**KR**
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

International application No.
PCT/KR2014/011795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2003-208901 A	25/07/2003	JP 4029321 B2	09/01/2008
JP 2012-243629 A	10/12/2012	NONE	
KR 10-2009-0123620 A	02/12/2009	KR 10-0989451 B1	26/10/2010
KR 10-2012-0100697 A	12/09/2012	CN 103501888 A	08/01/2014
		JP 2014-511260 A	15/05/2014
		US 2013-0295272 A1	07/11/2013
		WO 2012-099350 A2	26/07/2012
		WO 2012-099350 A3	06/12/2012
		WO 2012-099350 A4	26/07/2012
JP 2011-208166 A	20/10/2011	NONE	
KR 10-2009-0112657 A	28/10/2009	CA 2676647 A1	31/07/2008
		CN 101589174 A	25/11/2009
		EP 2123794 A1	25/11/2009
		US 2009-0314824 A1	24/12/2009
		WO 2008-090662 A1	31/07/2008
KR 10-1075993 B1	21/10/2011	KR 10-2010-0076669 A	06/07/2010

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/011795

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 26/00(2006.01)i, C23C 24/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 26/00; C23C 24/04; H01M 4/90; A61L 27/28; C01G 25/00; C04B 35/49; H01M 14/00; C04B 35/505; H01M 4/86; C23C 24/08; C23C 24/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:복합피막입자, 공정 챔버, 충돌, 파쇄, 입경

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2003-208901 A (NISSAN MOTOR CO LTD.) 2003.07.25 청구항 1, [0027], [0049]-[0051], 도2 참조	1-20
A	JP 2012-243629 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY 외 1명) 2012.12.10 청구항 1, [0013], [0059], 표1, 도2 참조	1-20
A	KR 10-2009-0123620 A (한국기계연구원) 2009.12.02 요약, 청구항 1-2,4,6 참조	1-20
A	KR 10-2012-0100697 A (한국기계연구원) 2012.09.12 청구항 1,3,6 참조	1-20
A	JP 2011-208166 A (IWATE INDUSTRIAL RESEARCH CENTER 외 2명) 2011.10.20 청구항 1,8, 도1 참조	1-20
A	KR 10-2009-0112657 A (가부시키가이샤 엘티티 바이오파마 외 1명) 2009.10.28 요약, 청구항 1,23 참조	1-20
A	KR 10-1075993 B1 (아이원스 주식회사) 2011.10.21 청구항 1 참조	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 01월 06일 (06.01.2015)	2015년 01월 07일 (07.01.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
여경숙
전화번호 +82-42-481-5612

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/011795

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-208901 A	2003/07/25	JP 4029321 B2	2008/01/09
JP 2012-243629 A	2012/12/10	없음	
KR 10-2009-0123620 A	2009/12/02	KR 10-0989451 B1	2010/10/26
KR 10-2012-0100697 A	2012/09/12	CN 103501888 A	2014/01/08
		JP 2014-511260 A	2014/05/15
		US 2013-0295272 A1	2013/11/07
		WO 2012-099350 A2	2012/07/26
		WO 2012-099350 A3	2012/12/06
		WO 2012-099350 A4	2012/07/26
JP 2011-208166 A	2011/10/20	없음	
KR 10-2009-0112657 A	2009/10/28	CA 2676647 A1	2008/07/31
		CN 101589174 A	2009/11/25
		EP 2123794 A1	2009/11/25
		US 2009-0314824 A1	2009/12/24
		WO 2008-090662 A1	2008/07/31
KR 10-1075993 B1	2011/10/21	KR 10-2010-0076669 A	2010/07/06