



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월19일
(11) 등록번호 10-0913116
(24) 등록일자 2009년08월13일

(51) Int. Cl.

H01L 21/302 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0021003

(22) 출원일자 2003년04월03일

심사청구일자 2007년11월16일

(65) 공개번호 10-2003-0079781

(43) 공개일자 2003년10월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00102656 2002년04월04일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP08104541 A*

JP06279975 A

JP05262535 A

JP05214505 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

토소가부시키가이샤

일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560

(72) 발명자

타카하시코야타

일본국카나가와켄사가미하라시오오노다이2-13-17

코우고마사노리

일본국카나가와켄후지사와시카와나888-2-608

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 오창석

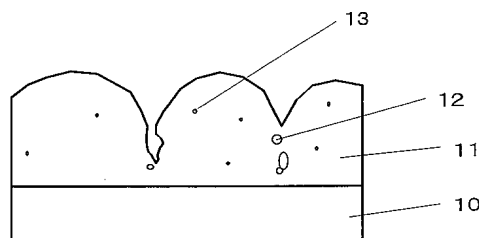
(54) 석영유리 용사부품 및 그 제조방법

(57) 요약

성막장치, 플라스마 처리장치 등에 사용하는 부품, 특히 석영유리를 사용한 부품에서는, 부품에 부착한 부착막이 탈락함에 따른 장치내의 파티클 오염의 문제, 그 부품과 다른 부품의 접합성 불량에 의한 기밀성 저하의 문제, 및 부품의 차열성 불량에 의한 열효율 저하의 문제가 있었다.

기재 위의 석영유리 용사막을 형성한 부품에서는, 부착막의 유지성이 높아져, 다른 부품과의 접합면의 기밀성을 높일 수 있으며, 나아가 흑색석영유리를 피막원료로서 사용함으로써 부품의 차열성을 높일 수 있다. 이들 부품은, 산으로 세척하여도 상기의 성능저하가 없어, 장기간 사용할 수 있으며 긴 수명을 유지한다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2002-00225103	2002년08월01일	일본(JP)
JP-P-2002-00254686	2002년08월30일	일본(JP)
JP-P-2002-00288946	2002년10월01일	일본(JP)
JP-P-2002-00310241	2002년10월24일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

기재 위에 표면조도Ra가 5~100 μ m의 석영유리 용사막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 석영유리 용사부품.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 석영유리 용사막의 상대밀도가 60~95%인 것을 특징으로 하는 석영유리 용사부품.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 석영유리 용사막이 기재 경계면으로부터 석영유리 용사막 표면을 따라 상대밀도가 낮아지도록 밀도의 구배를 갖는 것을 특징으로 하는 석영유리 용사부품.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 석영유리 용사막 중에 기포를 갖는 것을 특징으로 하는 석영유리 용사부품.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

기재가 석영유리, 금속 또는 세라믹인 것을 특징으로 하는 석영유리 용사부품.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <33> 본 발명은, 반도체 등의 제조장치에 사용되는 부품에 관한 것으로, 그 부품에 부착되는 막모양 물질의 박리나 플라스마에 의한 부품 열화로 인한 티끌의 발생, 파티클의 발생이 적은 부품, 다른 부품과의 접합면에 있어서의 밀착성에 뛰어난 부품, 나아가서는 단열성과 내구성에 뛰어난 부품에 관한 것이다.
- <34> 본 발명의 부품은 기재 위에 석영유리를 용사한 부품이지만, 기재로서는 주로 석영유리, 그 이외에도 금속, 세라믹의 기재로 이루어지는 것이다. 본 발명의 석영유리 용사부품은, 보호막 또는 배리어막으로 뛰어난 석영유리 용사막을 가지며, 특히 반도체 등의 제조에 사용되는 산화확산 처리장치, CVD 성막장치, 플라스마 처리장치(플라스마 식각장치, 플라스마 크리닝장치), 램프어닐장치 등에 사용하는 부품으로서 적합한 것이다.
- <35> 반도체 등의 제조에 있어서, 성막기판에 대한 폴리실리콘, 산화규소, 질화규소 등의 성막에서는, 성막 기판뿐만 아니라 장치의 반응관, 벨자 등의 부품에 막이 부착된다는 문제가 있었다. 이 부착막은, 성막 조작을 거듭함으로써 두꺼워지고, 부착막과 부재의 열팽창율의 차이에 의해, 부품 자체에 균열이 생기는 원인이 되거나, 혹은 부품으로부터 부착막이 박리되어 장치내가 오염되는 원인이 되었다.
- <36> 부품에의 부착막은, 종래, 불산을 포함하는 산으로 정기적으로 세척 제거하는 것이 일반적이다. 그러나, 부착막이 불산으로는 제거하기 어려우면서도 부품이 불산에 부식되기 쉬운(예를 들면, 석영유리 부품) 경우, 불산 세척에 의해 부착막이 적은 부품에서 부품자체의 침식이 진행되어, 열화된다는 문제도 있었다.
- <37> 부품으로부터 부착막의 박리를 억제하는 방법으로서, 지금까지 몇몇가지의 방법이 제안되고 있다. 예를 들면, 성막장치의 구조에 고안을 결들인 것(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 성막장치의 부품 표면에 Mo, W, Al, WC 등의 금속 혹은 금속탄화물의 피막을 플라스마 용사하는 방법(예를 들면, 특허문헌 2 참조), 혹은 부품에 금속알루미늄을 용사하는 방법(예를 들면, 특허문헌 3 참조) 등이 제안되고 있다. 또, 석영부품의 표면에 석영보다도 플라스마에 대하여 높은 내식성을 갖는 절연막을 행하는, 예를 들면 폭발 용사에 의해 알루미늄나계 세라믹피막을 형성하는 방법(예를 들면, 특허문헌 4 참조) 등이 있다.
- <38> 그러나, 기재 위에 Mo, W, Al, WC, 알루미늄나 이외를 피복한 부품에서는, 그들의 피막 자체가 박리되기 쉽다는 문제가 있었다. 또한, 기재에 석영이 사용되는 기술영역에서는, 그들의 피막조성이 불순물로서 바람직

하지 못하며, 이들 피막을 사용하는 일을 멀리하는 경우가 많았다.

- <39> 부품의 부착막의 박리를 저감하기 위하여, 블라스팅처리 및/또는 산에 의한 식각으로 조면화(粗面化)된 석영유리 부품(예를 들면, 특허문헌 5, 6 그 외 참조)도 제안되고 있다.
- <40> 그러나, 블라스팅법으로 처리된 석영유리 부품은 가공된 조면에 마이크로크랙이 있고, 마이크로크랙으로부터 발생하는 부품 파편이 장치내의 이물질로 되었다. 또, 부품의 기계 강도가 약하기 때문에 부품의 수명이 짧아지고, 마이크로크랙내에의 불순물이 침입하여 부품이 실투(失透)한다는 문제도 있었다. 이물질로 되는 파편 발생의 문제는, 블라스팅과 산에 의한 식각처리를 조합시켜도 동일하였다. 또한, 블라스팅처리에 의해 조면을 형성한 석영유리 부품에서는, 초불산 세척 등을 반복함에 따라 부품 표면이 완만하면서도 직경이 큰 홈(凹)모양으로 되어, 부착막의 유지성이 저하되었다. 그 때문에 세척을 반복함으로써 부착막 유지성능이 없어진다는 문제가 있었다.
- <41> 석영유리 부품의 표면에 요철(凹凸)을 만드는 가공을 화학적 처리만으로 형성한 경우에는, 마이크로크랙은 생기기 어려우며, 부품의 기계 강도는 기대할 수 있다. 그러나, 그와 같은 부품에서는 산 세척에 의해 표면이 평활화되기 쉬우며, 부착막의 유지성능이 낮다는 문제가 있었다.
- <42> 다음, 석영유리를 열처리장치의 부재(로(爐)의 심판 등)에 사용한 경우, 석영유리가 투명성에 뛰어나기 때문에, 장치내의 열에너지가 외부로 누출되어, 열효율이 나쁘다는 문제가 있었다. 이에 대하여 기포를 갖는 불투명석영유리를 사용하는 것을 생각할 수 있지만, 불투명석영유리는 표면에 기포가 노출되어 평활성이 나쁘기 때문에, 다른 부품과의 접합면에 있어서의 밀착성(밀봉성)이 나쁘다는 문제가 있었다.
- <43> 반도체제조에 사용되는 산화확산 처리장치, CVD(Chemical Vapor Deposition) 처리장치 등의 대부분은, 실리콘웨이퍼 등의 성막기재를 챔버나 벨자의 용기내에서 가열하는 형식이 일반적이다. 그 챔버나 벨자의 용기 재질은 주로 석영유리의 부품을 사용하는 경우, 용기내에서 발생하는 복사열에 의해 용기 끝부의 밀봉부재가 열열화하지 않도록 플랜지부부분이나 유열판(保熱板)에는 기포를 가지며 열전도성이 낮은 불투명석영유리가 사용되고 있다. 그러나, 기포를 갖는 불투명석영유리는 유리 표면에 기포가 노출되기 때문에, 플랜지부의 밀봉성이 나쁘다는 문제가 있었다. 또, 기포를 갖는 불투명석영유리 부품은, 사용 후에 초불산 등으로 세척하면, 표면 평활성이 현저하게 악화되고, 단기간내에 사용이 불가능하게 된다는 문제가 있었다.
- <44> 그러므로, 불투명석영유리의 플랜지부 위에 투명석영유리를 용착한 석영유리부재가 제안되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조). 그러나, 불투명석영유리 부품의 플랜지에 투명유리판을 용착한 부품은 균열되기 쉽고, 또 용착부가 박리되기 쉽다는 문제가 있었다. 또, 용착에는 기술 숙련이 요구되며, 공업적이지 못하였다.
- <45> 불투명석영유리의 플랜지부에 표면이 평활한 밀봉부를 형성하는 다른 방법으로서, 불투명석영유리 기재 전체를 1900℃ 이상으로 가열하고, 석영유리 원료분말을 그 기재 위에 뿌려서 산수소염으로 가열하고(통상 베르누이법으로 불리어짐), 불투명석영유리 기재 위에 투명석영유리를 형성하는 방법도 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 7 참조). 그러나, 이 경우도 불투명석영유리 위에 형성된 투명석영유리층이 균열되기 쉽고, 복잡한 형상의 석영유리 부품이 될 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 베르누이법으로는 1900℃ 이상의 고온으로 장시간 유지되기 때문에, 고순도의 합성석영유리 원료를 사용하여도, 기재로부터 불순물이 확산되고, 부품 표면의 순도가 떨어진다는 문제도 있었다.
- <46> 또, 주입법으로 표면조도를 제어한 석영유리 부품도 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 8 참조). 이 방법에서는 석영유리 소결체 부품의 표면을 국부적으로 가열함으로써 투명화하는 방법이 제안되고 있다. 그러나, 기계 가공한 석영유리 소결체의 표면을 국부적으로 가열한 경우, 기재 표면에 응력이 발생하여, 균열이나 표면 부분의 박리 등의 문제가 있었다.
- <47> 이외에도 플라스마 CVD에 의해 고순도 석영유리의 매우 얇은 막을 피막하는 것이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 9 참조). 그러나, 플라스마 CVD로 부품 위에 고순도 석영유리막을 형성한 경우, 제조할 수 있는 막두께로서는 수십 μ m이 한계이며, 표면에 요철이 있는 불투명석영유리의 표면평활화, 불순물의 확산을 방지하는 효과는 불충분하였다.
- <48> 또, 부품에 대하여 알루미늄이나 이트리아와 같은 세라믹의 용사막을 피막하는 방법이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 10, 11 참조). 그러나, 알루미늄이나 이트리아는, 상술한 바와 같이 반도체의 제조에 있어서의 불순물로서 문제가 있으며, 부품의 피막 재료로서는 부적당하였다.
- <49> 반도체제조에 사용되는 산화확산 처리장치, CVD(Chemical Vapor Deposition) 처리장치로서는, 상술한

밀봉성의 문제뿐만이 아니라, 장치로부터 열이 방산됨으로서 열효율의 저하, 및 그들에 기인하는 단위시간당의 처리수량(스루풋)이 낮다는 문제가 있었다.

<50> 이들 문제를 해결하는 수단으로서, 석영유리 전체를 흑색화하여 차광성, 혹은 원적외선 방사성을 높임으로서 열효율을 향상하는 방법, 혹은 승온속도를 고속화하는 방법 등이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 12 참조).

<51> 석영유리자체를 흑색화하는 방법으로서, V, Mo, Nb의 화합물 혹은 탄소 등을 석영유리 원료에 첨가 혼합하여 가열 용융하는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 13, 14, 15 참조). 이와 같은 흑색석영유리에서는, 흑색화를 위하여 첨가한 물질의 산화를 방지할 필요가 있기 때문에, 환원분위기 혹은 진공중에서 용융할 필요가 있으며, 그와 같은 분위기 제어가 가능한 특수한 장치를 필요로 한다는 문제가 있었다. 또한, 이와 같은 종래의 흑색석영유리에서는, 고온에서 사용한 경우, 흑색화를 위하여 첨가한 금속원소가 챔버내를 오염시키거나, 결정화되어 열화된다는 문제가 있었다.

<52> 이에 대하여, 흑색석영유리와 투명석영유리의 원료를 적층하여 내열성의 틀(型)에 충전하고, 진공로에서 가열 용융함으로써 흑색석영유리의 표면을 투명석영유리로 피복하는 것이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 16 참조). 그러나, 이와 같은 방법에 의한 석영유리라도, 결정화에 의한 열화의 문제가 충분히 억제되지 않았다. 또, 제조에 대규모의 진공로가 필요하며, 제법이 번잡하면서도 얻어지는 부품의 크기에 제한이 있어, 복잡한 형상의 부품에도 대응할 수 없었다.

<53> 한편, 흑색석영유리의 제법으로서, 가열로내에 설치한 석영유리를 1900℃ 이상의 고온으로 가열하고, 그 상면에 석영유리분 혹은 수정분을 공급하면서 산수소화염 혹은 전기아크화염으로 가열 용착하여 패딩하는 방법(예를 들면, 특허문헌 17 참조)을 응용하는 것도 생각할 수 있다. 그러나, 산수소염을 이용하는 방법으로는, 흑색화를 위하여 첨가한 원소가 산화되기 때문에 유리가 투명화되기 쉽다. 또, 석영유리의 결정화도 해결되지 않으며, 또한 패딩부의 두께나 폭의 정밀도를 제어할 수 없기 때문에 기계 가공이 필수적이며, 큰 석영유리 부품을 제조하는 것은 곤란하였다.

<54> [특허문헌 1]

<55> 미국 특허 5460689호 공보

<56> [특허문헌 2]

<57> 일본국 특개소 60-120515호 공보

<58> [특허문헌 3]

<59> 일본국 특개평 4-268065호 공보

<60> [특허문헌 4]

<61> 일본국 특개평 8-339895호 공보

<62> [특허문헌 5]

<63> 일본국 특개평 10-59744호 공보

<64> [특허문헌 6]

<65> 일본국 특개평 11-106225호 공보

<66> [특허문헌 7]

<67> 일본국 특개평 7-300327호 공보

<68> [특허문헌 8]

<69> 일본국 특개표 9-506324호 공보

<70> [특허문헌 9]

<71> 일본국 특개평 6-112133호 공보

<72> [특허문헌 10]

- <73> 일본국 특개평 8-339895호 공보
- <74> [특허문헌 11]
- <75> 일본국 특개 2001-226773호 공보
- <76> [특허문헌 12]
- <77> 일본국 특개 2002-75901호 공보
- <78> [특허문헌 13]
- <79> 일본국 특개소 54-157121호 공보
- <80> [특허문헌 14]
- <81> 일본국 특개평 5-262535호 공보
- <82> [특허문헌 15]
- <83> 일본국 특개평 5-306142호 공보
- <84> [특허문헌 16]
- <85> 일본국 특개평 2000-256037호 공보
- <86> [특허문헌 17]
- <87> 일본국 특개 3114835호 공보
- <88> [비특허문헌 17]
- <89> 일본국 실공평 1-43164호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <90> 이상 설명한 바와 같이, 성막장치, 산화확산 처리장치, 플라즈마 처리장치 등에 사용하는 부품에는, 부착막의 박리에 의한 파티클발생, 부품의 산(酸)에 의한 세척을 반복함으로서 일어나는 부착막 유지성 저하, 부품의 표면평활성이 나쁘다는 점에 의한 다른 부품과의 접합불량(기밀성 불량), 차열성 불량에 의한 저에너지효율 등의 문제가 있었다.

발명의 구성 및 작용

- <91> 본 발명자 등은 상기 문제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 기재 위에 석영유리를 용사한 석영유리 용사부품에서는 균열이나 박리를 일으키는 일이 없으며, 표면조도를 $5\mu\text{m}$ 이상으로 한 경우에는 부착피막의 유지성에 뛰어난 부품이 되고, $5\mu\text{m}$ 미만으로 한 경우에는 다른 부품과의 밀착성, 밀봉성에 뛰어난 부품이 된다는 것을 발견하였다. 부품의 석영유리 용사피막의 밀도, 기포존재상태를 바꿈으로서, 부착막의 유지성, 용사피막과 기재 사이의 밀착성을 높일 수 있으며, 또한 불산 세척 후에 있어서도 부착막의 유지성이 계속된다는 것을 발견하였다. 또한, 흑색화 원소를 도입한 석영유리 용사피막을 갖는 부품은 열차단성에 뛰어날 뿐만 아니라 석영유리의 결정화에 의한 열화가 없다는 것을 발견하였다.
- <92> 또한, 본 발명자 등은, 상술한 석영유리 용사부품은, 기재 표면이 용융하는 조건으로 용사함으로서 제조할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이른 것이다.
- <93> 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- <94> 본 발명은 기재 위에 표면조도Ra가 $5\sim 100\mu\text{m}$ 의 석영유리 용사막이 형성되어 있는 석영유리 용사부품이다.
- <95> 기재 위에 표면조도Ra가 $5\sim 100\mu\text{m}$ 의 석영유리 용사막을 형성함으로서, 기재 표면의 표면적이 증대하기 때문에, 부착막의 유지성이 향상된다. Ra가 $5\mu\text{m}$ 미만에서는, 부착막의 유지성이 충분하지 않으며, Ra가 $100\mu\text{m}$

을 넘으면, 표면이 너무 거칠어 용사막의 강도가 저하된다. 종래의 블라스팅처리에 의해 표면을 손상한 기재에 서는, 특히 기재가 유리의 경우에 마이크로크랙이 발생하기 때문에 강도가 저하되었으나, 본 발명에서는 그와 같은 문제가 없다.

<96> 본 발명에서 나타내는 표면조도Ra는, 일반적인 촉침식형(觸針式型)의 표면조도 측정장치로 측정할 수 있다.

<97> 석영유리 용사막의 표면형상은, 상술한 표면조도의 범위에서 요철이 있으면 그 형상은 특히 한정되지 않지만, 둥근 산(山)모양 돌기와 돌기 사이에 경사가 높은(급준:急峻) V자 모양의 골을 갖는 형상이 바람직하다. 또한, 볼록(凸)모양의 돌기끼리의 간격으로서는, 부착막의 유지성을 유지하기 위해서는 2mm 이하가 바람직하며, 나아가 1mm 이하가 바람직하다. 2mm를 넘으면, 부착막의 유지성이 저하되기 쉽다. 볼록모양 돌기의 간격은, 광학현미경, 전자현미경, 촉침식의 표면조도계 등으로 측정할 수 있다. 본 발명의 석영유리 용사막의 모식도를 도 1에 나타낸다.

<98> 본 발명의 석영유리 부품은 부착막의 유지성을 향상시키기 위하여 석영유리 용사막의 요철표면에 또한 미세한 입자모양 돌기 등을 갖는 표면인 것이 바람직하다. 그와 같은 입경모양 돌기는 용이하게 박리, 탈락하는 것이 아니라, 표면에 강고하게 결합한 것이라야만 한다.

<99> 본 발명의 부품에 있어서의 석영유리 용사막은, 부착막의 유지성을 확보하기 위해서는 적어도 표면 가까이 다구멍재질인 것이 바람직하며, 상대밀도로서 60~95%인 것이 바람직하다.

<100> 한편, 석영유리 용사막은 어느 정도의 강도를 갖는 것이 필요하며, 상대밀도는 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상대밀도가 95%를 넘는 경우, 부착막의 유지성이 불충분하여진다.

<101> 석영유리 용사막의 상대밀도는, 일반적인 아르키메데스법으로 측정할 수 있다. 석영유리의 이론밀도(100% 상대밀도)는 2.20g/cm³이다.

<102> 본 발명에 있어서의 석영유리 용사막은, 석영유리경계면(하부)으로부터 석영용사막표면(상부)을 향하여 상대밀도가 낮아지도록 밀도의 구배를 갖는 것이 바람직하다.

<103> 석영유리 용사막의 밀도의 구배는, 기재 위에 상대밀도가 다른 용사막층을 여러 장 퇴적시킴으로서 형성할 수 있다. 퇴적층이 2층으로 이루어지는 경우, 용사막은 상부, 하부에서 밀도차(구배)가 주어지며, 3층으로 이루어지는 경우는, 상부, 중부, 하부에서 밀도차가 주어지며, 퇴적층의 수가 더욱 많아지는 경우, 세세하게 밀도변화를 줄 수 있다. 이와 같은 밀도구배를 갖는 석영유리 용사부품은, 초불산 등에 의한 세척에 의해 표면 부분을 식각하여도, 부착막의 유지성이 높은 표면형상을 유지할 수 있다.

<104> 밀도구배를 형성하는 경우, 적어도 기재경계면에 접하는 최초의 퇴적층의 상대밀도는 95%부터 100%인 것이 바람직하다. 최초의 퇴적층의 상대밀도가 낮으면 석영용사막과 석영유리의 밀착성이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다. 한편, 기재경계면의 최최의 퇴적층보다 윗부분, 즉 용사막 표면에 가까운 쪽의 퇴적층의 상대밀도는, 최초의 퇴적층의 상대밀도보다 낮으며, 상대밀도로 50%부터 95%, 특히 70%부터 90%의 범위인 것이 바람직하다.

<105> 석영유리 용사막의 밀도는, 석영유리 용사막의 단면을 주사형 전자현미경 등으로 관찰하고, 화상처리에 의해 산출할 수 있다. 석영유리 용사막의 단면적에서 구멍이나 기포 부분의 면적을 뺀 면적을 석영용사막의 단면적으로 나눈 값에 100을 곱한 값이 상대밀도로 정의된다.

<106> 석영유리 용사막이 3층의 퇴적층(상부, 중부, 하부)로 이루어지는 경우의 석영유리 용사부품의 모식도를 도 2에 나타낸다.

<107> 밀도구배를 갖는 석영유리 용사막은, 초불산에 의한 식각에 의해 석영유리 용사막 표면에 복잡한 형상이 재형성되기 때문에, 초불산 세척을 반복하여도 부착막의 유지성이 높다. 종래의 블라스팅처리를 한 석영유리 부품은, 초불산 세척에 의해 석영유리 표면이 완만한 면으로 되어, 세척에 의해 부착막의 유지성이 저하되었다. 본 발명의 석영유리 용사부품의 산에 의한 세척에서는, 용사막의 표층으로부터 용융퇴적한 입자를 따라 용해가 진행되기 때문에, 밀도구배를 갖음으로서 용해가 불균일하게 진행되어, 거친 표면이 형성된다.

<108> 본 발명의 석영유리 용사부품은, 석영유리 용사막 중에 기포를 갖는 것이 바람직하다. 용사막 중의 기포의 존재 상태를 도 1, 도 2의 모식도에 나타낸다.

<109> 석영유리 용사막 중의 기포는 특히 100 μ m 미만의 세세한 기포인 것이 바람직하다. 석영유리 용사막내

의 세세한 기포란, 석영용사막 안에 독립하여 존재하는 세세한 공동(空洞)을 가르킨다. 기포의 크기는 $100\mu\text{m}$ 미만으로, 특히 $2\mu\text{m}$ 부터 $20\mu\text{m}$ 정도의 것이 바람직하다. 기포의 유무는 석영유리 용사막의 파단면의 현미경 관찰에 의해 확인할 수 있다.

<110> 기포의 수는 특히 한정되어 있지 않지만, 현미경 단면 관찰의 석영유리 용사막의 블록모양 돌기당 1개부터 100개 정도라면 충분하다.

<111> 기포를 함유하는 석영유리 용사막은 불산을 포함하는 액체로 식각하면 용사막 표면에 기포가 석출되어 거친 면이 형성된다. 그 때문에 불산 세척을 반복하여도 부착막의 유지성이 높다.

<112> 본 발명의 부품에 있어서의 석영유리 용사막은, 석영유리 용사막과 기재와의 경계면에 $100\mu\text{m}$ 이상의 공동이 없으며, 석영유리 용사막과 기재과 치밀하게 밀착되어 있는 것이 바람직하다. 석영유리 용사막과 기재와의 경계면에 $100\mu\text{m}$ 이상의 공동이 있으면, 석영유리 용사막과 기재의 경계면에서 박리가 생기기 쉬우며, 내구성 이 떨어진다.

<113> 본 발명의 석영유리 용사부품은, 상술한 석영유리 용사부품을 불산으로 세척함으로써, 표면조도Ra가 $10\sim 200\mu\text{m}$ 로, 흠부 표면에 덩풀이 형성되어 있는 석영유리 부품으로 한 것을 포함하는 것이다. 이와 같은 석영유리 용사부품은, 세척 전과 같이, 부착막의 유지성이 높고, 파티클의 발생이 적다. 불산으로 세척한 석영유리 용사막에 의한 석영유리 용사부품의 모식도를 도 3에 나타낸다.

<114> 석영유리 용사막의 표면의 요철에는, 흠부의 표면에 1개 이상의 덩풀이 형성되고, 그 표면조도Ra가 $10\sim 200\mu\text{m}$ 의 범위로, 특히 $20\sim 100\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 용사막을 불산으로 식각한 경우, Ra가 $10\mu\text{m}$ 미만에서는, 부착막의 유지성이 충분하지 않았다. 한편, Ra의 상한은 이 경우 $200\mu\text{m}$ 까지 허용될 수 있다. 흠부의 덩풀, 즉 움푹하게 함으로서 표면 형상을 복잡하게 한 것에서는, 표면조도Ra가 $200\mu\text{m}$ 이라도 석영유리 용사막의 강도가 충분히 유지되기 때문이다.

<115> 상기한 석영유리 용사막의 흠부 직경은 직경 $0.05\sim 1\text{mm}$, 특히 $0.1\sim 0.5\text{mm}$ 인 것이 바람직하다. 0.05mm 미만에서는, 너무 작아서 부착막의 유지성이 불충분하며, 1mm 를 넘으면 표면이 완만하게 되어 역시 부착막의 유지성이 충분하지 않다. 흠부의 직경은 현미경, 측정기의 표면조도계 등으로 측정할 수 있다.

<116> 또, 흠부 표면의 덩풀은 흠부 표면에 1개라도 좋지만, 덩풀의 수는 많은 쪽이 부착막의 유지성이 향상 되기 때문에 바람직하다. 덩풀 중에 작은 덩풀이 형성되어 있으면 부착막의 유지성이 향상되기 때문에 특히 바람직하다. 덩풀 중의 덩풀의 직경은, 최초의 덩풀보다 작으면 좋고, $5\mu\text{m}$ 부터 $500\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.

<117> 종래의 블라스팅처리를 한 석영유리 부품에서는, 불산을 함유하는 액체로 식각한 경우, 표면에는 본 발명의 범위보다 큰 흠형상밖에 형성되지 않으며, 또 덩풀 중에 덩풀이 형성되는 일이 없기 때문에 부착막의 유지성이 낮다. 또, 종래의 블라스팅처리를 한 석영유리 부품은, 블라스팅에 의해 형성된 마이크로크랙의 하부에는 본 발명과 같은 밀도구배나 기포가 없기 때문에, 불산 식각하여도 균일하게 용해하여 복잡한 형상으로 되지 않는다.

<118> 본 발명에서 사용하는 석영유리 용사부품의 기재는 주로 석영유리가 바람직하며, 이 이외에도 금속 또는 세라믹을 사용할 수 있다. 기재에 금속을 이용하는 경우, 금속 종류는 특히 한정되어 있지 않지만, 스테인레스, 인코넬, 티탄 등의 내열성이 높은 재료나 인바합금 등의 열팽창율이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄 등의 저융점 금속을 기재에 사용하는 경우, 내열성이 높은 금속이나 세라믹의 용사막을 개재하여 석영유리 용사막을 형성하는 것이 바람직하다. 기재에 세라믹을 이용하는 경우, 열충격에 강한 세라믹이 바람직하다. 예를 들면, 알루미늄, 지르코니아, 코디어라이트, 탄화규소, 질화규소, 무라이트 등을 예시할 수 있다.

<119> 본 발명의 석영유리 용사부품의 석영유리 용사막의 막두께는 특히 한정되어 있지 않지만, 막두께를 두껍게 하면, 초불산 세척 등에 의해 재이용 회수를 늘릴 수 있기 때문에 0.1mm 이상이 바람직하다. 한편, 막두께가 너무 두꺼우면 부재의 치수 정밀도가 저하되기 때문에 1mm 이하가 바람직하다.

<120> 본 발명의 석영유리 용사부품은, 모두 석영용사막의 요철의 평균 경사각이 20° 이상인 것이 바람직하다. 20° 미만에서는 표면이 완만하게 되어 부착막의 유지성이 저하된다. 상한은 특히 없지만, $30\sim 50^\circ$ 인 것이 더욱 바람직하며, 60° 이상에서는 멀어지기 때문에 강도가 약해진다. 요철의 평균경사각도는, 주사전자현미경에 의한 단면 관찰에 의해 구할 수 있으며, 적어도 10점 정도의 측정 평균을 구하면 좋다.

<121> 본 발명의 석영유리 용사막은 고순도인 것이 바람직하며, 99.9% 이상, 특히 99.99% 이상인 것이 바람직

하다. 특히, 반도체 등의 제조에 이용하는 경우, 순도를 99.9999% 이상으로 한 초고순도의 석영유리를 용사하는 것이 바람직하다. 순도에 있어서의 불순물은, 주로 금속 불순물(알칼리금속, 알칼리토사류금속, 중금속 등)이다.

<122> 다음, 본 발명의 석영유리 용사부품은, 기재 위에 표면조도Ra가 0.001 μ m 이상 5 μ m미만의 석영유리 용사막이 형성되어 있는 것이다.

<123> 표면조도Ra가 5 μ m미만의 석영유리 용사막을 갖는 부품에서는 다른 부품(밀봉재 등)과 접합한 경우의 밀착성, 기밀성에 뛰어나다. 한편, 용사법을 이용하는 경우, 표면조도Ra는 0.001 μ m이 하한이다.

<124> 본 발명의 표면조도Ra가 5 μ m미만의 석영유리 용사막에서는, 용사막 내부에 기포를 갖지 않는 것이 바람직하다. 용사막 중에 기포가 있으면, 기포가 표면에 노출되어 표면평활성이 나빠지기 때문이다. 기포가 없는 것이 바람직하지만, 기포를 전혀 포함하지 않는 용사막을 얻는 것은 어렵기 때문에, 적어도 직경이 100 μ m 이상의 큰 기포가 없는 것이 바람직하다. 또, 용사막 중의 10~100 μ m의 작은 기포는, 1만개/cm² 이내인 것이 바람직하다. 기포의 유무는, 눈으로 보거나 현미경 관찰에 의해 확인할 수 있다. 또, 용사막의 표면에 노출한 기포는 표면조도계로 확인할 수 있다.

<125> 본 발명의 석영유리 용사부품에 있어서의 석영유리 용사막의 막두께는, 두껍게 함으로서 초불산 세척 등의 크리닝에 의한 재이용 회수를 늘릴 수 있기 때문에, 0.1mm 이상인 것이 바람직하다. 한편, 두께를 너무 두껍게 하면 부품의 치수 정밀도가 저하되기 때문에 5mm 이하, 특히 2mm 이하가 바람직하다.

<126> 본 발명의 석영유리 용사부품은, 기재 위에 평활한 석영유리 용사층이 용사되어 있으면 어떠한 것이라도 좋지만, 기재와 석영유리 용사막 사이에 기포를 갖는 불투명한 석영유리 용사막을 적층하여 있는 것이 바람직하다. 그 이유는, 금속 또는 세라믹 기재 위에 석영유리 용사막만을 형성한 경우, 기재와 석영유리의 열팽창율의 차이에 의해 석영유리 용사막에 균열이 생기거나, 박리되거나 구부러지거나 하는 일이 있기 때문이다. 이에 대하여, 석영유리 용사막과 기재 사이에 기포를 갖는 불투명한 석영유리 용사막층을 형성함으로써, 열팽창의 차이에 의한 균열, 박리, 구부러짐을 방지할 수 있다.

<127> 또, 표면의 치밀한 석영유리 용사막과 기재 사이에 기포를 갖는 불투명석영유리층을 형성하면, 그 불투명석영유리층이 단열성에 뛰어나기 때문에, 부품의 차열성이 향상된다. 그 효과에 의해, 석영유리 용사부품과 접하는 부품(밀봉재 등)의 열열화가 억제된다.

<128> 기포를 갖는 불투명석영유리 용사막층은 기재와 평활한 석영유리 용사막층 사이에 1층이라도 좋지만, 본 발명의 표면조도를 갖는 석영유리 용사막층이 최표면(最表面)이 되어 있으면, 여러 장의 석영유리 용사막층이 서로 적층되어 있어도 상관없다.

<129> 불투명석영유리 용사막층 중의 기포함유율은 체적율로 5~50%, 특히 10~30%인 것이 바람직하다. 5% 미만에서는, 응력의 흡수에 의한 균열, 박리의 방지, 및 단열의 효과가 충분하지 않으며, 50%를 넘으면 용사막 자체의 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 불투명석영유리 중의 기포는, 기재가 투명한 석영유리의 경우, 눈으로 확인할 수 있다. 또, 불투명석영유리 용사막의 단면을 현미경 등으로 관찰함으로써 확인할 수 있다.

<130> 불투명석영유리 용사막층의 두께는 특히 한정되어 있지 않지만, 응력 완화 및 단열효과를 가지게 하기 위하여 0.1mm부터 3mm, 특히 0.3mm부터 1mm의 범위인 것이 바람직하다.

<131> 본 발명의 석영유리 용사막은 고순도인 것이 바람직하며, 99.9% 이상, 특히 99.99% 이상인 것이 바람직하다. 특히 반도체 등의 제조용 부품으로서 사용하는 경우, 순도를 99.9999% 이상으로 한 초고순도의 석영유리 용사막을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 순도에 있어서의 불순물은, 주로 금속불순물(알칼리금속, 알칼리토사류금속, 중금속 등)이다.

<132> 또, 본 발명에서 사용하는 석영유리 용사부품의 기재도 석영유리, 금속 또는 세라믹을 이용할 수 있다.

<133> 기재에 석영유리를 사용하는 경우, 투명석영유리, 불투명석영유리, 흑색석영 모두를 사용할 수 있다. 불투명석영유리 기재에 투명석영유리 용사막을 피복한 부품에서는, 피복하지 않는 경우에 비하여 부품의 초불산 내성이 향상된다. 불투명석영유리로서는, 석영유리내에 기포를 갖음으로서 불투명으로 되어 있기 때문에, 다른 종류의 원소를 첨가하여 착색한 것 모두를 사용할 수 있다. 또, 석영유리 기재로서는, 천연수정을 정제하여 산수소용융로나 플라스마용융로에서 용융하여 형성된 석영유리재료나, 고순도의 사염화규소를 산수소염으로 가수

분해하여 얻어진 합성석영유리 재료 등의 고순도의 석영유리재를 사용하는 것이 바람직하다.

- <134> 석영유리 용사부품의 기재에는, 석영유리뿐만 아니라, 금속, 세라믹을 사용하여도 좋다. 특히 한정되어 있지는 않지만, 스테인레스, 인코넬, 티탄, 인바합금, 알루미늄, 알루미늄, 지르코니아, 코디어라이트, 탄화규소, 질화규소, 무라이트 등을 예시할 수 있다.
- <135> 또한, 본 발명의 석영유리 용사부품은, 기재 위에 흑색의 석영유리 용사막이 형성되어 있는 석영유리 용사부품이다.
- <136> 본 발명의 석영유리 용사부품은, 산화확산 처리장치, CVD 성막장치, 플라즈마 처리장치, 램프어닐장치 등에 사용하는 챔버나 벨자에 사용하기 때문에, 기재 위에서 적어도 차광, 차열이 필요한 부분에 흑색의 석영유리 용사막이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 흑색석영유리 용사막을 기재 위에 형성한 부품은, 차광성이나 차열성뿐만 아니라, 원적외선 방사성에도 뛰어나다.
- <137> 본 발명에서 사용하는 기재의 형상에는 제한은 없으며, 본 발명에서는 평판모양, 돔모양, 링모양, 관모양 등 어떠한 형상에도 대응할 수 있다.
- <138> 기재의 재질은 특히 한정되어 있지 않지만, 차광성, 차열성에 떨어지는 석영유리 기재에 사용한 경우에 본 발명의 효과는 크다. 기재에 석영유리를 이용한 경우, 투명석영유리, 불투명석영유리 어느 것을 사용하여도 좋다. 불투명석영유리를 석영유리 기재로서 사용하면, 적외선을 산란시키고, 가시광도 통과시키지 않는다는 점에서, 열차폐 효과가 특히 높아진다. 특히, 천연수정을 정제하여 산수소용융로나 플라즈마용융로에서 용융하여 형성된 석영유리 재료나, 사염화규소를 산수소염으로 가수분해하여 얻어진 합성석영유리 재료 등의 고순도의 석영유리인 것이 바람직하다.
- <139> 기재의 두께는, 석영유리 기재를 사용하는 경우에는 용사막의 성막시에 플라즈마제트의 압력으로 파괴되지 않기 위해서는 0.5mm이상인 것이 바람직하며, 용사시의 열충격으로 균열되지 않기 위해서는 30mm 이하인 것이 바람직하다.
- <140> 흑색석영유리 용사막의 흑색화 원소로서 Nb, V, Mo 및 C로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 용사막 중의 흑색화 원소의 첨가량은 특히 제한되어 있지 않지만, 용사막 중에서 0.1wt% 이상 10wt% 이하를 사용하면 충분하다.
- <141> 또, 흑색석영유리 용사막의 막두께는 흑색화 원소나 첨가량은 다르지만, 0.3mm 이상인 것이 차광성이나 원적외선 방사성을 방출하기 때문에 바람직하다.
- <142> 또한, 본 발명의 석영유리 용사부품은, 상기 흑색석영유리 용사막 위에 투명석영유리 용사막 및/또는 불투명석영유리 용사막이 적층되어 있는 것이 바람직하다.
- <143> 흑색석영유리 용사막에 석영유리 용사막을 적층함으로써 흑색화 원소에 의한 챔버내 오염을 저감시킬 수 있다. 챔버내 오염의 보호성능을 특히 높은 것으로 하기 위해서는, 흑색석영유리의 용사막 위에, 석영유리 용사막의 막두께를 0.3mm 이상으로 하는 것이 바람직하며, 1~3mm 이내로 충분하다.
- <144> 적층하는 석영유리 용사막은, 투명석영, 불투명석영 모두를 사용할 수 있다. 불투명석영유리는 무엇인가 원소를 첨가하여 불투명화한 것이라도, 기포를 갖음으로서 불투명하게 한 것이라도 좋지만, 오염방지의 관점에서는 흑색화 원소를 포함하지 않고, 기포를 갖게 하는 것이 바람직하다.
- <145> 흑색석영유리 용사막에 불투명석영유리 용사막을 적층한 것에서는, 적외선을 산란시키고, 가시광을 통과시키지 않는다는 점에서, 열차폐 효과를 더욱 높이는 효과가 있다.
- <146> 흑색석영유리 용사부품의 기재에는, 석영유리뿐만 아니라 금속, 세라믹을 사용하여도 좋다. 특히 한정되어 있지 않지만, 스테인레스, 인코넬, 티탄, 인바합금, 알루미늄, 알루미늄, 지르코니아, 코디어라이트, 탄화규소, 질화규소, 무라이트 등을 예시할 수 있다.
- <147> 본 발명의 흑색석영유리 용사부품은, 종래의 흑색석영유리 부품에 비하여 결정화에 의한 열화가 없으며, 특히 고온산화 분위기 중에서 결정화에 의한 열화가 되기 어렵다. 용사막의 조직구조가 벌크의 용융석영유리와는 달리, 용사가스에 사용하는 환원성가스가 막 중에 들어감으로서 결정화가 억제된다고 생각되어진다.
- <148> 다음, 본 발명의 석영유리 용사부품의 제조방법에 대하여 설명하겠다.
- <149> 본 발명의 석영유리 용사부품은, 용사법을 이용하여 석영유리 용사막을 형성할 때에, 기재 표면이 용융

하는 조건으로 석영유리 원료를 용해한다.

- <150> 용사법을 이용하여 기재 표면이 용융하는 조건이란, 미리 석영유리 원료를 공급하지 않는 상태에서 각종의 기재에 대하여 용사의 노즐과 기재와의 거리, 투입과워, 용사총의 이동속도를 변화시켜서 설정한다. 플라즈마조사 후의 현미경 관찰에 의해, 플라즈마 등으로 상처가 난 기재의 표면이 플라즈마 조사(照射)에 의해 평활화되어 있는 것을 확인할 수 있었던 조건이, 기재 표면이 용융하는 조건이다. 예를 들면, 기재가 석영유리의 경우, 석영유리의 용해점이 약 1800℃이기 때문에, 상기한 조건을 조정하여, 적어도 석영유리 표면을 그 온도 이상으로 함으로서 달성할 수 있다.
- <151> 본 발명에서는, 플라즈마용사로 용융한 용사 원료가, 용융된 기재 표면에 충돌하여 퇴적되기 때문에, 용사막과 기재 사이에서 충분한 밀착성이 얻어진다. 한편, 기재 표면이 용융하지 않는 조건으로 석영분말을 기재 위에 용사한 경우, 기재를 블라스팅 등으로 전처리하여도, 용사분말이 부착되지 않아 막이 형성되지 않는, 혹은 본 발명의 막으로 되지 않는다.
- <152> 기재의 용융은 표면만으로 좋다. 기재 전체를 용융시키면, 기재의 형상이 변화되기 때문에 바람직하지 않다.
- <153> 본 발명에서 이용하는 용사법은 특히 한정되어 있지 않지만, 플라즈마용사법이나 프레임용사법을 이용하는 것이 바람직하다. 도 4에 나타내는 바와 같은 플라즈마 용사장치를 사용하는 플라즈마용사법의 경우, 석영유리 표면의 용융 조건이란, 석영유리(45)와 용사총 끝에 있는 분말공급구(43)의 용사거리(44)를 70mm 이하, 특히 50mm 정도로 짧게 한다는 조건이다.
- <154> 플라즈마용사법으로서는, 상기한 바와 같은 통상의 플라즈마용사법 이외에, 복수의 토치형 플라즈마용사법(일본국 특공평 6-22719호 공보, 용사기술 Vol.11, No.1, 1~8페이지(1991년)), 수(水)플라즈마용사법 등도 이용할 수 있다. 도 5에 복수의 토치형 플라즈마 용사장치의 개요를 나타낸다. 복수의 토치형 플라즈마용사법에서는, 가스유량을 줄이는 것으로 열플라즈마를 종류로 함으로서 용사거리를 길게 할 수 있다.
- <155> 석영유리 용사 후에는 산에 의한 세척을 행함으로서 용사중에 혼입한 이물질들을 제거하여 청정한 용사막을 얻어도 좋다. 여기에서 산에 의한 세척은, 초산 혹은 소량(5wt% 미만)의 불산을 포함하는 초산으로 세척하는 것이 바람직하다.
- <156> 용사에서는, 기재 표면이 부분적으로 고온으로 되기 때문에, 열팽창에 의한 뒤틀림을 무시할 수 없게 되고, 이들이 원인이 되어 균열 등의 파손이 발생하는 경우가 있다. 그 때문에, 기재가 특히 대형으로 되는 경우, 용사면 또는 이면으로부터 기재를 가열하면서 용사를 행하는 것이 바람직하다.
- <157> 본 발명에서 용사에 사용하는 석영유리 원료는, 분말로 평균입경이 20~150 μ m인 것이 바람직하다. 이와 같은 평균입경의 용사원료분말에서는 공급이 안정될 수 있고, 균일한 용사막을 쉽게 얻을 수 있다. 평균입경이 20 μ m 미만에서는 용사원료분말을 공급하는 노즐의 막힘이 생기기 쉬워 안정된 공급이 어렵고, 균일한 용사막이 형성되기 어렵다. 한편, 평균입경이 150 μ m을 넘으면 용사막이 다구멍재질로 되기 쉬워 치밀한 막을 얻기 어렵다.
- <158> 석영유리 원료의 순도는 특히 한정되어 있지 않지만, 고순도의 석영유리 용사막인 것이 바람직한 경우에는, 사용하는 원료에도 고순도의 사염화규소를 산수소염으로 가열분해하여 합성한 합성석영유리분말을 사용하는 것이 바람직하다. 고순도인 사염화규소를 산수소염 중에서 가열분해하여 합성한 합성석영유리분말을 원료로 사용한 경우에는, 99.9999% 이상의 순도의 석영유리 용사막을 형성할 수 있다.
- <159> 용사시에는 용사프레임의 중심 밖의 용사입자에 의해 석영유리 용사피막 표면에 입자모양물질이 부착되는 경우가 있다. 이와 같은 입자모양물질은 밀착성이 약한 것이 많다. 이와 같은 밀착성이 약한 입자는, 용사피막형성 후에 5~10% 정도의 불산으로 0.5~1시간 세척함으로서 제거하는 것이 바람직하다. 이와 같은 입자를 제거하기 위해서는, 석영유리 용사막 표면에 원료를 공급하지 않고 용사프레임을 대고, 입자모양물질을 용융시켜도 좋다.
- <160> 또한 본 발명에서는, 기재를 미리 600℃ 이상, 1200℃ 이하로 예열하는 것이 바람직하다. 기재를 미리 예열하는 것은, 석영유리 용사막 중에 미세한 기포를 발생시켜, 석영유리 용사막과 기재와의 경계면에 100 μ m 이상의 공동이 없는 막으로 하기 위하여 유효하다. 기재를 예열하지 않는, 혹은 예열온도가 600℃ 미만에서는 기재와 석영유리 용사막의 경계면에 100 μ m 이상의 공동이 있는 다구멍재질인 막으로 되고, 기재와 석영유리 용사막의 밀착성이 저하되어, 석영유리 용사막이 박리되기 쉽다.

- <161> 본 발명에서는, 여러 장의 석영유리 용사막층을 적층할 때에, 용사의 프레임에 의한 공급열량을 줄여감으로서, 용사막의 밀도구배를 형성할 수 있다.
- <162> 석영유리의 용사에 있어서, 용사프레임에 의해 공급하는 열량이 크면 상대적으로 치밀하고 밀도가 높은 막으로 되며, 열량을 작게 하면 거칠고 밀도가 낮은 막이 된다.
- <163> 석영유리 용사에 있어서의, 공급열량의 변화는, 용사총과 기재와의 거리, 투입전력과워, 용사총의 이동속도로 변화시킬 수 있다.
- <164> 통상, 석영유리 용사막은 수십~수백 μm 의 두께의 용사막을 여러 장 적층하여 형성된다. 본 발명에서는, 기재를 충분하게 예열하고 제 1 층의 코팅시에 가장 많은 열량을 주어, 코팅을 반복할 때마다 용사프레임에 의해 공급하는 열량을 낮추어 가면 기재경계면(하부)으로부터 석영유리 용사막 표면(상부)을 따라 상대밀도가 낮아지며, 하부가 치밀한 밀도구배를 갖는 석영유리 용사막으로 할 수 있다.
- <165> 다음, 상술한 석영유리 용사부품을 불산을 포함하는 액체로 식각함으로서 표면에 요철을 가지며, 흠부 표면에 딩플이 형성되어 있고, 표면조도Ra가 10~200 μm 의 석영유리 용사부품으로 할 수 있다.
- <166> 불산으로의 식각은 몇 번이라도 좋으며, 한번 불산으로 식각하여 얻어진 것을 다시 불산으로 식각하여도 좋으며, 적어도 석영유리 용사막이 모두 녹아 없어질 때까지 재현하여 얻어진다.
- <167> 여기에서 사용하는 식각액은 불소산을 포함하고 있다면 좋고, 그 외에 초산 등의 무기산을 포함하고 있어도 좋다. 예를 들면, 불산과 초산의 1:1~1:3의 범위의 혼합산을 예시할 수 있다. 예를 들면, 막두께 0.6mm의 석영유리 용사막을 전부 제거하는 경우, 불산 농도 24%에서의 식각시간은 약 18시간 필요하다. 그 때문에 식각시간은 0.5~24시간, 특히 0.5~18시간의 범위가 바람직하다. 식각시간이 짧으면, 딩플의 형성이 충분하지 않으며, 한편 식각시간이 너무 길면 석영유리 용사막의 용해가 너무 진행되어, 석영유리 용사부품의 수명이 짧아진다.
- <168> 다음 본 발명에서는, 기재 위에 형성한 석영유리 용사막 위에, 용사원료를 공급하지 않고 플라즈마제트를 조사하여 표면을 용융함으로서, 표면조도Ra가 0.001 μm 이상 5 μm 미만의 석영유리 용사부품을 제조할 수 있다.
- <169> 본 발명에서는 플라즈마제트에 의해 기재 혹은 이미 형성된 용사막의 표면을 용융하면서 성막되지만, 기재 표면에 퇴적된 용사막을 또한 플라즈마제트로 용융하면, 표면조도Ra가 5 μm 미만의 표면이 얻어진다. 이 경우, 플라즈마 용사로 투입하는 전력은 예를 들면 25~35kW, 혹은 그 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- <170> 원료를 공급하지 않는 플라즈마 용사에 있어서의 플라즈마가스는, 불활성가스와 수소의 혼합가스로 하는 것이 바람직하다. 수소가스를 첨가함으로서, 표면평활성이 높고, 기포를 포함하지 않는 용사막이 쉽게 얻어진다. 불활성가스에 수소를 첨가하는 경우, 수소의 첨가량은 10~50용량%, 특히 10~30용량% 첨가하는 것이 바람직하다. 불활성가스로서는, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 혹은 질소 등이 사용되고, 공업적으로는 특히 아르곤 혹은 질소를 사용하는 것이 바람직하다.
- <171> 플라즈마제트의 조사 회수는, 용사막 표면이 용융되면 1회의 조사로 충분하며, 특히 높은 표면평활성을 얻기 위해서는 여러번 조사를 반복하여도 좋다.
- <172> 본 발명에서는 상기의 석영유리 용사막과 기재 사이에 기포를 갖는 불투명석영유리 용사막층을 적층하여도 좋다.
- <173> 불투명석영유리 용사막층은, 플라즈마제트에 의한 기재 표면의 단위면적당에 할당하는 열량을 작게 함으로서 용사막 중의 기포를 늘림으로서 형성할 수 있다. 플라즈마제트에 의한 기재 표면의 단위면적당에 할당하는 열량을 작게 하기 위해서는, 용사파워를 줄이고, 용사거리를 크게 하여, 용사총의 이동속도를 크게 하는 등의 방법을 적용할 수 있다.
- <174> 기포를 갖는 불투명석영유리 용사막의 성막방법으로서, 상술한 기재에 대한 단위시간당의 투입 열량을 변화시키는 방법 이외에, 용사원료분말에 질화규소미분말을 혼합한 것을 용사원료분말로서 사용하고, 용사중에 분해가스를 발생시켜서 발포시킴으로서도 가능하다. 이와 같은 원료를 사용하면, 용사조건을 변화시키지 않아도 용사막 중에 기포를 함유시킬 수 있다. 여기에서, 용사원료에 질화규소미분말을 첨가하는 경우는, 질화규소미분말의 평균입경으로서 0.5~5 μm 의 것을 사용하는 것이 바람직하며, 첨가량으로서는 0.03~3중량%로 하는 것이 바람직하다. 질화규소미분말의 평균입경이 0.5 μm 미만이면, 석영분말에 균일하게 질화규소미분말을 혼합

시키는 것이 어려워지며, 5 μ m를 넘으면 기포의 직경이 500 μ m 이상으로 되어 용사막의 강도가 저하된다. 질화규소미분말의 첨가량이 0.03중량% 미만에서는 기포의 생성이 불충분하며, 3중량%를 넘으면 기포끼리가 결합하여 큰 기포로 되고, 기포의 분산도 불균일하게 되기 때문에 바람직하지 못하다.

<175> 다음, 본 발명의 석영유리 용사부품에 있어서, 특히 흑색화 석영유리의 용사막을 형성하는 경우는, 불활성가스, 혹은 불활성가스와 수소가스 및/또는 탄화수소의 혼합가스를 플라스마가스로 한 플라스마용사법을 이용하여, 플라스마제트에 의해 기재 표면 또는 형성된 용사막의 표면을 용융하면서 용사하는 것이 바람직하다.

<176> 불활성가스 단독, 혹은 불활성가스와 수소가스 및/또는 탄화수소가스의 혼합가스를 플라스마가스로 한 플라스마 용사성막을 하면, 석영유리의 흑색화를 위하여 첨가한 원소를 산화시키는 일 없이 양호한 흑색석영유리 용사막을 얻을 수 있다. 또, 특히 환원성가스가 용사막 중에 들어감으로서, 흑색화 원소에 의한 석영유리의 결정화가 억제된다.

<177> 불활성가스로서는, 헬륨, 네온, 아르곤, 질소 등을 예시할 수 있지만, 산업적으로는 아르곤이나 질소를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 수소가스를 첨가하는 경우, 그 농도는 5~50%, 특히 5~30%의 범위가 바람직하다. 또, 탄화수소가스로서는, 메탄, 에탄, 프로판, 아세틸렌 등을 예시할 수 있으며, 그 농도는 5~50%, 특히 5~30%의 범위가 바람직하다.

<178> 흑색석영유리 용사막을 형성하는데 사용하는 용사 원료로서는, 용사막의 흑색화 원소로서 Nb, V, Mo 및 C로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소가 용사막 중에서 0.1wt% 이상 10wt% 이하로 되도록 석영유리 분말 또는 수정분말에 상기 원소의 화합물의 미분말을 전면에 묻혀서 침착(添着)한 것, 석영유리미분말 또는 수정미분말에 상기 원소 또는 상기 원소의 화합물의 미분말을 볼밀 등에서 혼합하여 스프레이드라이법으로 얻어진 과립을 소결한 것, 석영유리분말 또는 수정분말에 상기 흑색화 원소를 포함하는 화합물을 첨가하여 벌크의 흑색화 유리로 한 후에 분쇄한 것 등을 사용할 수 있다.

<179> 흑색석영유리 용사막 위에는, 투명석영 혹은 불투명석영을 적층하면, 흑색석영유리로부터의 흑색화 원소의 확산 방지, 열차폐성의 향상에 있어서 바람직하다. 불투명석영을 적층하는 경우, 불순물 확산의 방지라는 관점에서는 다른 종류의 원소첨가에 의해 불투명화한 것이 아니라, 기포에 의해 불투명화한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 기포에 의한 불투명석영유리 용사막층의 형성은 상술한 방법을 적용할 수 있다.

<180> [실시예]

<181> 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

<182> 실시예 1

<183> 도 4에 나타내는 플라스마 용사장치를 사용하여, 연마석영유리 기관 위에 석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 1에 나타낸다. 용사조건은, 미리 블라스팅처리한 시험용 석영유리 기관을 사용하여, 기관 표면이 용융하여 투명하게 되는 조건으로 하였다.

<184> [표 1]

No.	실시예1		비교예1		실시예2		실시예3		실시예4		실시예5		실시예6		비교예2	
장치	도4형식		도4형식		도5형식		도5형식		도5형식		도4형식		도4형식		도4형식	
플라스마가스 (SLM ^{*)})	예열시 N ₂ 40 H ₂ 15	용사시 ← ←	예열시 N ₂ 40 H ₂ 15	용사시 ← ←	예열시 N ₂ 5	용사시 ← ←	예열시 N ₂ 5	용사시 ← ←	예열시 N ₂ 5	용사시 ← ←	예열시 Ar 35 H ₂ 15	용사시 ← ←	예열시 Ar 35 H ₂ 15	용사시 ← ←	예열시 Ar 35 H ₂ 15	용사시 ← ←
용사거리(mm)	50	50	120	120	100	90→120 →140	100	90→120 →140	100	90→120 →140	40	40	50	40	50	40
총이동속도(mm/s)	30	30	30	30	80	80	80	80	80	80	200	100	200	100	200	100
투입파워(kw)	40	40	40	40	20	20	20	20	20	20	35	35	35	35	35	35
예열온도(°C)					700		700		700		700		750		750	
성막후온도(°C)																
기재재질	석영유리		석영유리		석영유리		석영유리		석영유리		스테인리스		무라이트		무라이트	
원료 공급량(g/분) 평균입경(μm)		15 ①15 ②30 ③50 ④80		15 40		8 30		8 100		8 20		15 30		15 30		15 200
막두께		0.2		—		0.6		0.6		0.6		0.5		0.4		0.4
용사성막후의 처리 처리시간(hr)	HNO ₃ 20% HF 0.5% 1				HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5	
표면조도 (μm)		①12 ②23 ③35 ④46				35		90		10		35		30		110
상대밀도(%)		①88 ②78 ③70 ④65				80/95/100		77/92/100		75/90/100		80		88		
비고	도6		피막 형성하지않음				밀도구배		밀도구배		밀도구배		스테인리스기판		무라이트기판	

<185>

원료의

평균입경이 15μm, 30μm, 50μm, 80μm의 원료분말에 대하여, 각각 표면조도Ra가 12, 23, 35, 46 미크론이며, 상대 밀도가 88, 78, 70, 65%의 석영유리 용사피막을 갖는 석영유리 용사부품이 얻어진다.

<186>

석영유리 용사부품의 표면의 SEM 관찰상(觀察像)을 도 6에 나타낸다.

<187>

비교예 1

<188>

용사거리를 120mm로 한 것 이외에, 실시예 1과 동일한 조건으로 플라스마 용사하였다. 이 조건에서는 열플라스마가 기판 표면에 충분히 도달하지 않아, 기판 표면은 용융되지 않았다. 다음, 성막용의 연마석영유리 기판을 사용하여 상기와 동일한 조건으로 석영원료를 용사하였지만, 기판 위에 피막이 형성되지 않았다.

<189>

실시예 2

<190>

실시예 1과 같은 기재를 사용하고, 도 5에 나타내는 복수의 토치형 플라스마 용사장치를 사용하여, 표 1에 나타내는 조건으로 플라스마 용사를 행하였다. 열플라스마의 길이는 300mm 정도로 플라스마는 층류 상태였다. 평균입경이 30μm의 석영분말을 사용하고, 용사총의 용사거리를 90mm, 120mm, 140mm로 바꾸어 3층의 퇴적층(하부, 중부, 상부)로 이루어지는 석영유리 용사막을 형성하였다.

<191>

얻어진 석영유리 부품의 표면조도Ra는 35μm, 석영용사막의 상대밀도는 상부에서 80%, 중간부에서 95%, 하부에서 100%였다. 막 중에 미세한 기포가 있으며, 100μm 이상의 공동은 없었다. 석영유리 용사막의 표면 요철의 평균경사각도는 45° 였다.

<192>

실시예 3

<193>

평균입경이 100μm의 석영분말을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 조건으로 행하였다.

<194>

이 때의 표면조도Ra는 90μm, 상대밀도는 상부 77%, 중간부 92%, 하부 100%였다. 막 중에 미세한 기포가 존재하였지만, 100μm 이상의 공동은 없으며, 석영유리 용사막의 표면 요철의 평균경사각도는 40° 였다.

<195>

실시예 4

<196>

평균입경이 20μm의 석영분말을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 조건으로 행하였다.

<197>

이 때의 표면조도Ra는 10μm, 상대밀도는 상부 77%, 중간부 90%, 하부 100%였다. 막 중에 미세한 기포는 존재하였지만, 100μm 이상의 공동은 없었다. 석영유리 용사막의 표면 요철의 평균경사각도는 35° 였다.

<198>

실시예 5

<199>

두께 2mm 각 100mm의 스테인레스판을 기재에 사용하고, 도 4에 나타내는 바와 같은 플라스마 용사장치를 사용하여 석영용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 1에 나타낸다. 얻어진 플라스마의 길이는 60mm였다. 얻어진 석영유리 용사막은 상대밀도가 80%, 표면조도Ra는 35μm이었다 또, 완성된 부품에는

뒤틀림(휨, 갈라짐)은 관찰되지 않았다.

<200>

실시에 6

<201>

두께 5mm 각 100mm의 무라이트관을 기재에 사용하고, 도 4에 나타내는 바와 같은 플라스마 용사장치를 사용하여 석영용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 1에 나타낸다. 발생한 플라스마의 길이는 60mm였다. 얻어진 석영유리 용사막은 상대밀도가 88%, 표면조도Ra는 30 μ m이었다. 완성된 부품은, 응력에 의한 균열, 파편은 관찰되지 않았다.

<202>

비교예 2

<203>

평균입경이 200 μ m의 석영분말을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 조건으로 행하였다.

<204>

얻어진 석영유리 용사막의 표면조도Ra는 110 μ m으로, 본 발명의 범위 밖의 조도가 되었다.

<205>

실시에 7

<206>

표 2의 조건에서 얻어진 석영용사막을 초산(농도 61%)과 불소화수소산(농도 46%)을 1:1로 혼합한 초불산에 6시간, 12시간, 24시간 침지시켰다. 그 후, 초순수(超純水)로 행구고, 클린오븐으로 건조하였다.

<207>

[표 2]

No.	실시예7	비교예3	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15
장치	도5형식	용사없음	도5형식	도5형식	도5형식	도5형식	도5형식	도4형식	도4형식	도5형식
플라즈마 가스 (SLM ^{*)})	에멀시 N ₂ 5	용사시 ←	에멀시 N ₂ 5	용사시 ←	에멀시 Ar 10	용사시 ←	에멀시 Ar 10	용사시 ←	에멀시 Ar 35 H ₂ 15	용사시 ←
용사거리(mm)	100	100	100	90→120 →140	100	100	80	80	40	50→40→ 40→40
총 이동거리(mm/s)	80	80	80	80	100	100	130	130	100	100
투입 파워(kW)	20	20	20	25	25	25	25	25	25	25
에멀 온도(°C)	800		700	900	800	900	800	900	700	800
석막후 온도(°C)				1000		950		1000	950	
기재재질	석영유리		석영유리	석영유리	불투명석영유리	투명석영유리	석영유리	스테인리스	무라이트	투명석영유리
원료 공급량(g/분)	8		8	10	10	10	10	10	20	10
평균입경(μ m)	30		100	30~65	30~65	30~65	30~65	30~65	30~65	30~65 SIN솔
막두께(mm)	0.6		0.6	1	1	1	1	3.5(2/1.5)	0.7(0.3/0.4)	3.5(2/1.5)
용사성막후의 처리	HNO ₃ 61% HF 46%	HF 5%	HNO ₃ 61% HF 46%	HF 5%	HF 5%	HF 5%	HF 5%	HF 5%	HF 5%	HF 5%
처리시간(hr)	①6 ②12 ③24	0.5	①6 ②12 ③24	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
표면조도(μ m)	①65 ②47 ③24	10	①180 ②120 ③80	2	3.5~4	2	2.5	1.5	1.5	3
상대밀도(%)			71/92/100							
비고	용사 +산식각 도7,8,9	블라스트 +산식각 도10,11	용사 +산식각	표면평활화	표면평활화	표면평활화	표면평활화 불투명석영유리	표면평활화 불투명석영유리 스테인리스기재	표면평활화 불투명석영유리 무라이트기재	표면평활화 불투명석영유리 발포지(eIN사용)

<208>

<209>

표면조도Ra는 각각 65 μ m, 47 μ m, 24 μ m, 석영용사막의 요철의 평균경사각도는 각각 36° , 27° , 25° 였다. 대표적인 시료 단면의 주사전자현미경 사진을 도 7, 도 8, 도 9에 나타낸다. 표면 요철의 홈부에는 덩풀이 형성되어 있고, 또한 덩풀 중에 세세한 덩풀이 형성되어 있다. 또, 석영유리 용사막이 거의 없어질 때까지 침지시켜도, 덩풀의 상태가 유지되어 있었다.

<210>

실시에 8

<211>

실시예 3에서 얻어진 용사막을 실시예 7과 동일한 조건으로 처리하였다.

<212>

얻어진 석영용사막의 표면조도Ra는 각각 180 μ m, 120 μ m, 80 μ m, 표면 요철의 평균경사각도는 각각 55° , 46° , 39° 였다.

<213>

비교예 3

<214>

연마석영유리 기판을 화이트알루미나#60의 그릿을 사용하여 0.5MPa의 압력으로 블라스팅하고, 초산 20%, 불산 0.5%의 수용액에 1시간 침지시킴으로서, 표면조도Ra가 4 μ m의 석영유리 기재(이하, 블라스팅 석영유리 기재로 표기)로 하였다. 이 기재는, 석영유리 용사부품과 동일하게, 초순수로 세척하고, 클린오븐으로 건조하였다. 이 기재를 실시예 5와 동일한 조건의 초불산 세척액에 침지시켰다.

<215>

이 기재의 표면은, 식각되어 크고 완만한 덩풀 모양으로, 실시예 7, 8과 달리, 덩풀면에 작은 덩풀은 형성되지 않았다. 이 시료 단면의 모식도를 도 11에 나타낸다. 평균적인 요철의 경사각도는, 각각 19° , 15° , 11° 였다.

- <216> 실시예 9
- <217> 두께 6mm 각 50mm의 천연수정분을 원료로 하여 제조된 투명석영유리 기재 위에, 도 5에 나타내는 바와 같은 복수의 토치형 플라스마 용사장치를 사용하여 투명석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 2에 나타낸다.
- <218> 용사원료분말에는 고순도의 사염화규소를 산수소염으로 가수분해하여 제작한 합성석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리한 것, 천연수정을 분쇄하고 추려서 분리한 것의 2종류로, 모두 사용전에 10% 불산에 3시간 침지시킨 후, 초순수로 세척하여 건조한 것을 사용하였다.
- <219> 용사 직후에 용사원료분말을 공급하는 일 없이, 플라스마제트를 1회 조사함으로써, 용사막 표면을 용융하고, 표면이 평활한 투명석영유리 용사부품이 얻어졌다.
- <220> 용사원료를 공급하지 않고 행한 플라스마제트 조사 전후의 석영유리 용사막의 표면조도는 $8\mu\text{m}$ 과 $2\mu\text{m}$ 이었다.
- <221> 얻어진 석영유리 용사부품을 5% 불산 및 초순수로 세척하여 건조한 후, 석영유리 용사막측, 기재측을 각각 불산으로 용해하고, ICP Mass로 분석하였다. 기재측은 Al 8.0ppm, Na 0.8ppm, K 0.6ppm, Cu 0.1ppm이었다. 합성석영유리재를 원료로 하여 사용한 경우의 석영유리 용사막은 Al 0.01ppm, Na 0.01ppm, K 0.01ppm, Cu 0.01ppm으로 99.9999%를 넘는 순도이며, 석영유리 용사막 표면에는 기재로부터의 불순물의 오염은 없었다. 한편, 천연석영분말을 원료에 사용한 석영유리 용사막에서는, Al 9ppm, Na 0.7ppm, K 0.5ppm, Cu 0.1ppm으로, 기재로부터의 불순물 오염은 없었다.
- <222> 실시예 10
- <223> 직경 300mm Φ 두께 2mm의 불투명 석영유리 원판(토스크오츠회사 제품 OP-3 유리)을 기재에 사용하고, 도 5에 나타내는 복수의 토치형 플라스마 용사장치를 사용하여 기재 위에 석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표2에 나타낸다. 이 경우에는 길이 약 300mm의 층류의 플라스마가 생성되었다.
- <224> 용사용의 석영분말은, 천연석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하고, 10% 불산에 1시간 침지시킨 후, 순수로 세척하여 건조한 것을 사용하였다.
- <225> 불투명석영유리 원판의 기재는 동일한 조건으로 표리에 막두께 1mm의 투명석영유리 용사막을 형성, 및 표면평활화의 처리를 행하였다.
- <226> 얻어진 석영유리 용사부품의 석영유리 용사면의 표면조도는 $3.5\mu\text{m}$ 과 $4.0\mu\text{m}$ 이었다. 플라스마제트에 의한 표면평활화 처리전의 표면조도Ra는 $12\mu\text{m}$ 이었다.
- <227> 얻어진 석영유리 용사부품과, 석영유리 용사막을 형성하지 않는 원래의 기재를 각각 25% 불산에 5시간 침지시켜, 표면을 관찰하였다. 석영유리 용사부품은 불산에 침지시킨 후에도 평활하였지만, 용사막을 형성하지 않은 것은, 내부 기포가 표면에 폭로되어, 표면평활성(표면조도)이 현저하게 커졌다.
- <228> 실시예 11
- <229> 기재로서, 두께 6mm 각 50mm의 흑색석영유리 기재를 사용한 이외에는 실시예 9와 동일한 조건으로 투명석영유리 용사막을 형성하였다. 석영유리 용사막의 표면조도는 $2\mu\text{m}$ 이며, 평활성이 높은 것이었다.
- <230> 또, 석영유리 용사막 부품을 5% 불산 및 초순수로 세척하여 건조한 후, 석영유리 용사막측, 기재측을 각각 불산으로 용해하고, ICP Mass로 분석하였다. 기재측은 Al 35ppm, Na 0.8ppm, K 0.6ppm, Cu 3.0ppm이었다. 합성석영유리재를 원료로 하여 사용한 경우의 석영유리 용사막은 Al 0.01ppm, Na 0.01ppm, K 0.01ppm, Cu 0.01ppm, 천연석영분말을 원료에 사용한 석영유리 용사막에서는 Al 9ppm, Na 0.7ppm, K 0.5ppm, Cu 0.1ppm으로, 모두 흑색석영유리 기재로부터의 불순물 오염은 보이지 않았다.
- <231> 실시예 12
- <232> 직경 300mm Φ 두께 1.5mm의 투명석영유리 원판을 기재에 사용하고, 도 5에 나타내는 바와 같은 복수의 토치형 플라스마 용사장치를 사용하여 석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 2에 나타낸다. 이 경우의 플라스마는 길이 약 300mm의 층류였다.
- <233> 석영용사원료분말은 천연석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하고, 10% 불산에 1시간 침지시킨 후, 순수

로 세척하여 건조한 것을 사용하였다.

- <234> 표 2의 조건으로, 용사총 이동속도 200mm/s로 공공율(空孔率)이 20%이며 막두께 2mm의 불투명석영유리 용사막을 얻고, 그 위에 용사총 이동속도 100mm/s로 공공율이 작은 치밀한 막을 적층하고, 마지막에 용사분말을 공급하는 일 없이 용사총 이동속도를 80mm/s로 플라스마제트를 조사하여, 표면이 평활한 석영유리 용사막으로 하였다.
- <235> 얻어진 석영유리 용사부품의 석영유리 용사면의 표면조도는 $2.5\mu\text{m}$ 이었다. 동일한 조건으로, 최후의 플라스마제트에 의한 조사를 행하지 않는 경우의 석영유리 용사막의 표면조도Ra는 $9\mu\text{m}$ 이었다.
- <236> 이 석영유리 용사부품을 25% 불산에 5시간 침지시킨 바, 부품 표면의 평활성은 유지되어 있었다.
- <237> 이 석영유리 부품과, 석영유리 용사전의 기재만을 각각 이면에서부터 버너로 가열하고, 반대측의 온도를 측정하였다. 반대측에 접촉시킨 열전대(熱電對)의 온도가 300°C 에 달하는 데에, 기재만으로는 1분이었지만, 석영유리 용사후의 부품에서는 2분으로, 단열성이 향상되었다.
- <238> 실시예 13
- <239> 두께 2mm 각 100mm의 스테인레스판을 기재에 사용하고, 도 4에 나타내는 바와 같은 플라스마 용사장치를 사용하여 투명석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 2에 나타낸다. 이 경우의 플라스마는 길이 60mm였다.
- <240> 석영용사원료에는, 고순도의 사염화규소를 산수소염으로 가수분해하여 제작한 합성석영재를 분쇄하고 추려서 분리한 석영용사분말을 사용하였다.
- <241> 용사거리를 50mm, 용사총 이동속도 300mm/s로 석영유리 용사막을 형성한 후, 용사거리를 40mm, 용사총 이동속도 200mm/s로 석영유리 용사막을 적층하고, 마지막에 용사직후에 용사분말을 공급하지 않은 것 이외는 상기와 동일한 조건으로 또한 1회 용사막 표면의 전면을 플라스마제트로 조사하고, 용사막 표면의 평활성을 향상시켰다. 또한, 기재를 뒤집어서, 반대측에도 동일한 방법으로 불투명석영유리 용사막 및 투명석영유리 용사막을 적층하였다.
- <242> 얻어진 석영유리 용사부품의 석영유리 용사면의 표면조도는 $1.5\mu\text{m}$ 이었다. 또, 완성된 석영유리 용사부품은, 응력에 의한 뒤틀림(휨, 갈라짐)은 관찰되지 않았다.
- <243> 실시예 14
- <244> 두께 5mm 각 100mm의 무라이트판을 기재에 사용하고, 도 4에 나타내는 바와 같은 플라스마 용사장치를 사용하여 투명석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 2에 나타낸다.
- <245> 본 조건으로는 길이 약 60mm의 플라스마제트가 생성되었다.
- <246> 용사원료에는 고순도의 사염화규소를 산수소염으로 가수분해하여 제작한 합성석영재를 분쇄하고 추려서 분리한 석영용사분말을 사용하였다. 처음은 용사거리 55mm, 용사총 이동속도 300mm/s이며 공공율이 15%의 불투명석영유리 용사막을 형성하고, 다음 용사거리 40mm, 용사총 이동속도 200mm/s로, 치밀한 피막을 적층하고, 마지막으로 용사원료분말을 공급하는 일 없이, 용사막 표면을 플라스마제트로 조사하여 표면을 평활화하였다.
- <247> 얻어진 석영유리 용사부 막의 표면조도는 $1.5\mu\text{m}$ 이었다.
- <248> 실시예 15
- <249> 직경 300mmΦ 두께 1.5mm의 투명석영유리 원판을 기재에 사용하고, 도 5에 나타내는 바와 같은 복수의 토치형 플라스마 용사장치를 사용하여 석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 3에 나타낸다.

[표 3]

No.	실시예 16		실시예 17		실시예 18		실시예 19	
장치	도 5형식		도 5형식		도 5형식		도 5형식	
플라스마 가스 (SLM*)	Ar 10	Ar 9 H ₂ 1	Ar 10	Ar 9 H ₂ 1	Ar 10	Ar 9 H ₂ 1	Ar 10	Ar 9 CH ₄ 1
용사거리 (mm)	100	100	100	100	100	100	100	100
총 이동속도 (mm/s)	100	100	100	100	100	100	120	120
투입파워 (kW)	23	23	23	23	23	23	25	25
예열온도 (°C)	900	1000	900	1050	900	1050	850	1000
성막후온도 (°C)								
기재재질	석영유리		석영유리		석영유리관		불투명석영유리	
원료 공급량 (g/분) 평균 입경 (μm)		30~65 흑색 Nb0.8%		30~65→40 흑색 V3%→수정		30~65/40 흑색 Mo5%→수정		30~65/40 흑색 C3%→수정
막두께 (mm)		1		2.4(흑색 1.4/투명 1)		2.4(흑색 1.4/투명 1)		2.4(흑색 1.4/투명 1)
용사성막후의 처리	HF 5%		HF 5%		HF 5%		HF 5%	
처리시간 (hr)	0.5		0.5		0.5		0.5	
표면조도 (μm)								
상대밀도 (%)								
비고	흑색석영		흑색석영+투명석영적층		흑색석영+투명석영적층		불투명/흑색/투명석영적층	

용사용 원료분말에는 천연석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하고, 10% 불산에 1시간 침지, 순수 세척, 건조한 후, 평균 입경이 1μm의 질화규소분말을 0.3중량% 첨가하여 석영유리 용기내에서 건식 혼합한 것을 사용하였다.

얻어진 용사막은 공공율이 15%, 평균적인 기포의 크기가 80μm, 막두께 2mm의 불투명석영유리 용사막이었다.

다음, 질화규소분말을 첨가하지 않는 용사분말을 사용한 이외는 동일한 조건으로 막두께 1.5mm의 투명석영유리 용사막을 적층하고, 이어서 용사분말을 공급하는 일 없이 석영유리 용사막 표면을 플라스마제트로 조사하고, 표면이 평활한 석영유리 용사막을 얻었다.

얻어진 석영유리 용사부품의 표면조도Ra는 3μm이었다.

완성된 석영유리 용사부품을 25% 불산에 5시간 침지시킨 바, 부품의 표면의 평활성은 유지되었다. 또한, 이 석영유리 용사부품과, 사용한 기재만의 각각 이면을 버너로 가열하여, 반대측에 접촉시킨 열전대의 온도가 300°C에 달하는 시간을 측정하였다. 원래의 기재만으로는 1분 걸렸지만, 석영유리 용사 후의 부품에서는 2분으로, 단열성이 향상되었다.

실시예 16

폭 40mm 길이 600mm 두께 2mm의 투명석영유리 기재 위에, 도 5에 나타내는 바와 같은 복수의 토치형 플라스마 용사장치를 사용하여 흑색석영유리 용사막을 형성하였다. 플라스마 용사조건을 표 3에 나타낸다. 이 경우의 플라스마제트의 길이는 300mm의 층류였다.

용사분말은 Nb를 0.8wt% 첨가한 흑색석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하여, 10% 불산에 1시간 침지시킨 후, 순수로 행구어 건조한 것을 사용하였다.

얻어진 용사막의 표면에는 밀착성이 불충분한 입자모양물질이 부착되어 있었기 때문에, 용사분말을 공급하는 일 없이, 또한 1회, 용사막 표면의 전면에 원료를 공급하지 않고 플라스마제트를 조사하여, 입자모양 부착물을 용융 제거하였다.

얻어진 흑색석영유리 용사부품은, 얼룩이 없는 전면 흑색으로, 185~2500nm의 파장역으로 광투과율은 어느 파장에 있어도 0.5% 이하였다. 또, X선 회절에서는 결정성 물질은 관측되지 않았으며, 유리상태였다.

실시예 17

- <263> 폭 150mm 길이 200mm 두께 4mm의 투명석영유리 기재를 사용하고, 도 5에 나타내는 바와 같은 복수의 토치형 플라즈마 용사장치를 사용하여 흑색석영유리 용사막을 형성하였다. 플라즈마 용사조건을 표 3에 나타낸다.
- <264> 용사분말은, V를 3wt% 첨가한 흑색석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하고, 10% 불산에 1시간 침치시킨 후, 순수로 행구어 건조한 것을 사용하였다.
- <265> 흑색석영유리 용사막층을 형성한 후에, 용사분말을 평균입경이 40 μ m의 고순도 수정분말을 교환하고, 동일한 조건으로 용사하고, 이어서 용사분말을 공급하는 일 없이 플라즈마제트로 조사함으로써, 표면이 평활한 투명석영유리 용사막을 적층하였다.
- <266> 얻어진 흑색석영유리 용사부품은, 얼룩이 없는 전면이 흑색으로 185~2500nm의 파장에서의 광투과율은 어느 파장에서도 거의 보여지지 않았다. 또, X선 회절에서는, 흑색용사막 및 투명용사막은 유리상태였다.
- <267> 실시예 18
- <268> 외경이 20mm, 두께 1mm, 길이 550mm의 투명석영유리관의 외주의 절반을 내경이 20mm로 반으로 나눈 석영관으로 마스크하고, 복수의 토치형 플라즈마 용사장치를 사용하여 흑색석영유리 용사막을 형성하였다. 용사조건을 표 3에 나타내었다.
- <269> 기재의 절반에 석영관을 절반으로 나눈 마스크로 덮고, 표 3의 조건으로 마스크되어 있지 않은 부분에만 용사막을 형성하였다. 용사분말은, Mo를 5wt% 첨가한 흑색석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하고, 10% 불산에 1시간 침치시킨 후, 순수로 행구어 건조한 것을 사용하였다.
- <270> 다음, 용사분말을 평균입경이 40 μ m의 고순도 수정분말로 교환하고, 마스크에 사용하고 있던 반으로 나눈 석영관을 해체하고, 이번에는 흑색석영유리 용사막 형성부를 같은 마스크로 덮어, 상기의 흑색석영유리 용사막과 동일한 조건으로 막두께 1mm의 투명석영유리 용사막을 형성하였다.
- <271> 마지막으로 석영관의 마스크를 해체하고, 용사분말을 공급하는 일 없이 전체를 플라즈마제트로 조사하고, 흑색석영유리 용사막부와 투명석영유리 용사막부를 갖는 단차가 없는 석영유리 부품을 얻었다.
- <272> 실시예 19
- <273> 직경 250mm Φ 두께 2mm의 불투명석영유리 원판(토스크오츠회사 제품 OP-3 유리)을 기재에 사용하고, 도 5에 나타내는 바와 같은 복수의 토치형 플라즈마 용사장치를 사용하여 흑색석영유리 용사막을 형성하였다. 플라즈마 용사조건을 표 3에 나타낸다.
- <274> 용사분말은, C를 3wt% 첨가한 흑색석영유리재를 분쇄하고 추려서 분리하여, 10% 불산에 1시간 침치시킨 후, 순수로 행구어 건조한 것을 사용하였다.
- <275> 다음, 용사원료를 고순도 수정분말로 교환하고, 플라즈마가스를 아르곤가스에 수소가스를 10% 혼합한 가스로 바꾸어, 투명석영유리 용사막층을 적층하고, 마지막으로 용사분말을 공급하는 일 없이 플라즈마제트로 조사하였다.
- <276> 표면이 평활하며 공공율이 30%의 불투명석영유리 위에 흑색석영유리의 용사층이 있으며, 그 위에 무색의 투명석영유리의 용사막이 적층된 석영유리 부품이 얻어졌다.
- <277> 실시예 20
- <278> 표면조도Ra가 100 μ m를 넘는 석영유리 용사부품(비교예 2), 블라스팅한 석영유리 기재를 불산으로 식각한 기재(비교예 3)와 실시예 1, 7, 8의 석영유리 용사부품의 부착막의 유지성을 평가하기 위하여, 스퍼터링법으로 질화규소막을 성막하고, 열처리하였다.
- <279> 각각의 기재, 부품 위에 이하의 조건으로 스퍼터법에 의해 부착막을 형성하였다. 도달압 5×10^{-5} Pa까지 진공으로 뺀 후, 규소전극(타깃)을 사용하여 아르곤, 질소의 혼합가스 0.2Pa로, 실온에서 질화규소막으로서 50 μ m 형성하였다. 성막 후에 각 시료를 현미경으로 검사한 바, 블라스팅 석영유리 기재, 비교예 2의 표면조도가 본 발명의 범위 밖의 석영유리 용사부품에서는 약간의 박리가 보였지만, 실시예의 석영유리 용사부품에서는 전혀 박리가 보이지 않았다. 다음, 이들 시료를 질소 중에서 700℃로 가열하였다. 실시예 1, 7, 8의 석영유리 용사부품에서는 전혀 박리가 보이지 않았지만, 비교예 2, 비교예 3에서는 거의 질화규소막이 박리되었다.

- <280> 다음, 반도체 부품의 역(逆)스패터에 의한 크리닝공정을 상정한 부착막의 유지성을 평가하였다. 반도체 부품의 역스패터로 생성되는 부착막을 상정하고, 스패터법으로 이산화규소와 규소의 혼합 스패터막을 성막하였다. 성막조건은, 성막압력을 0.3Pa로 하고, 산화규소와 규소의 2개의 전극(타겟)을 사용한 이외에는 상기와 동일한 조건으로 하여, 이산화규소(막두께비 80%)와 규소(막두께비 20%)의 혼합막으로 30 μ m로 하였다.
- <281> 성막 후, 대기 중에서 1일 방치시킨 후에 현미경으로 관찰한 바, 비교예 2, 비교예 3의 각 부품에서는 절반 이상이 박리되어 있었지만, 실시예 의 각 석영유리 용사부품에서는 박리가 보이지 않았다.
- <282> 비교예 4
- <283> 천연수정분을 원료로서 사용한 두께 6mm 각 50mm의 투명석영유리 기재 위에 이하의 조건에 의한 베르누이법으로 고순도 석영유리를 피복하였다. 기재를 내화동와제품 가열시설 안에 설치하고, 산수소염버너와 기재의 거리를 100mm로 하여 버너에 산소 80 SLM, 수소 160 SLM을 흘려보내면서 투명석영유리 기재를 10mm/s의 속도로 회전시키면서 가열하고, 온도를 1900℃로 하였다. 다음, 석영유리분말을 10g/분의 속도로 공급하고, 산수소염버너와 기재의 거리를 100mm로 하여 투명석영유리 기재를 10mm/s의 속도로 회전시키면서 투명석영유리 기재 위에 투명석영유리층을 형성하였다. 석영유리분말은, 고순도의 사염화규소를 산수소염으로 가수분해하여 제작한 합성석영재를 분쇄하고 입경이 100 μ m 이상 250 μ m 이하로 되도록 추려서 분리한 것으로, 사용전에 10% 불산에 3시간 침지시킨 후, 초순수로 세척하여 건조한 것을 사용하였다.
- <284> 막두께 1mm의 투명석영유리층을 형성한 후, 5% 불산으로 세척하고, 초순수로 세척하여 건조하였다. 투명석영유리층 및 기재의 일부로부터 10 μ m의 두께를 불산에 녹혀, ICP Mass로 분석하였다. 기재에서는 Al 8ppm, Na 0.8ppm, K 0.6ppm, Cu 0.1ppm이며, 기재 위에 적층한 석영유리층에서는, Al 1ppm, Na 0.2ppm, K 0.1ppm, Cu 0.05ppm으로, 고순도의 사염화규소의 가수분해 원료를 사용하였음에도 불구하고, 불순물량이 많아져, 기재로부터 불순물이 확산되고 있었다.
- <285> 비교예 5
- <286> V를 3wt% 첨가한 흑색석영유리재를 분쇄하여 입경이 30 μ m 이상 65 μ m 이하로 되도록 추려서 분리한 것을 프레스성형한 것, 및 흑색석영유리분의 프레스성형체와 투명석영유리분의 프레스성형체를 적층한 것을 조제하였다. 각각의 성형체를 진공용융로 안에서 가열 용해하고, 전체가 흑색의 석영유리, 및 투명석영유리 위에 흑색 석영유리가 적층된 서경유리의 덩어리로 하였다. 이들 덩어리를 절단, 연마하고, 석영유리 부품으로 하였다.
- <287> 실시예 16부터 19에서 얻어진 본 발명의 흑색석영유리 부품과, 상기한 전체가 흑색의 석영유리 부품, 및 적층 흑색석영유리 부품을, 대기분위기의 전기로 안에서, 1200℃로 3일간 유지하였다. 실시예 16부터 19의 석영유리 부품에서는 X선 회절에 의해 결정화는 보이지 않았다.
- <288> 한편, 진공용융로에서 제조한 적층 석영유리 부품은, 투명석영유리와 흑색석영유리의 경계면에 몇 개인가 실투부가 관측되었다. 또, 전체가 흑색의 석영유리에서는, 곳곳에 반점이 보이고, 흑색화를 위하여 첨가한 화합물의 산화가 보였다.

발명의 효과

- <289> 본 발명의 석영유리 용사부품은 하기의 효과를 갖는다.
- <290> 1)석영유리 용사막의 표면조도Ra가 5 μ m 이상의 부품에서는 부착막의 유지성이 높다.
- <291> 2)부품에 마이크로크랙이 없으면서도 석영유리 용사막과 기재의 밀착성이 높기 때문에, 표면 박리에 의한 파티클발생이 없다.
- <292> 3)부품의 불산 세척 후를 반복하여도 부착막의 유지성이 저하하지 않는다.
- <293> 4)표면조도Ra가 5 μ m 미만의 부품에서는 다른 부품과 접합하여 사용한 경우의 밀착성, 기밀성에 뛰어나다.
- <294> 5)부품의 기재에 금속, 세라믹을 사용하여도 기재로부터의 불순물의 확산이 없다.
- <295> 6)기포를 갖는 불투명석영유리 용사막층을 적층한 부품에서는 단열성에 뛰어나다.

- <296> 7)흑색석영유리를 용사한 부품에서는 차열성에 뛰어나다.
- <297> 8)종래의 벌크의 용융흑색석영유리와는 달리, 가열하여도 결정화에 의하 열화가 없다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은, 본 발명의 석영유리 용사부품의 석영용사막의 구조를 나타내는 모식도이다.(용사만에 의한 것)
- <2> 도 2는, 본 발명의 석영유리 용사부품의 석영용사막의 구조를 나타내는 모식도이다.(밀도구배를 갖는 것)
- <3> 도 3은, 본 발명의 석영유리 용사부품의 석영용사막의 구조를 나타내는 모식도이다.(용사와 불산의 식각에 의한 것)
- <4> 도 4는, 일반적인 플라스마 용사장치의 한 예를 나타내는 도이다.
- <5> 도 5는, 본 발명의 석영부품에 있어서 석영용사막을 형성하기 위하여 사용하는 복수의 토치형 플라스마 용사장치에 한 예를 나타내는 도이다.
- <6> 도 6은, 본 발명에 있어서의 석영용사막의 표면 SEM상의 한 예이다.(용사만에 의한 것으로 표면조도가 5 μ m 이상인 것)
- <7> 도 7은, 실시예 7에서 얻어진 시료의 SEM단면 관찰결과이다.(용사와 불산 식각에 의한 것(식각 6시간))
- <8> 도 8은, 실시예 7에서 얻어진 시료의 SEM단면 관찰결과이다.(용사와 불산 식각에 의한 것(식각 12시간))
- <9> 도 9는, 실시예 7에서 얻어진 시료의 SEM단면 관찰결과이다.(용사와 불산 식각에 의한 것(식각 24시간))
- <10> 도 10은, 비교예 3에서 사용되는 블라스팅한 석영유리 부품의 단면 관찰의 모식도이다.
- <11> 도 11은, 비교예 3에서 얻어지는 석영유리 부품을 산(酸)에 의한 식각으로 얻어지는 부품의 단면 관찰의 모식도이다.

부호의 간단한 설명

- | | |
|------------------------------------|------------------|
| <13> 10 : 기재 | 11 : 1층(하부)석영용사막 |
| <14> 12 : 2층(중부)석영용사막 | 13 : 3층(상부)석영용사막 |
| <15> 14 : 공동(空洞) | 21 : 석영용사막 |
| <16> 22 : 공동 | 23 : 기포 |
| <17> 30 : 기재 | 31 : 석영유리 용사막 |
| <18> 32 : 석영유리 용사막의 홈부(凹部)에 형성된 딥플 | |
| <19> 33 : 딥플 안에 형성된 딥플 | 40 : 음극 |
| <20> 41 : 애노드 | 42 : 플라스마가스(공급구) |
| <21> 43 : 용사분말(공급구) | 44 : 용사거리 |
| <22> 45 : 기재(석영유리 또는 금속 또는 세라믹) | |
| <23> 46 : 석영용사막 | |
| <24> 47 : 전원 | 50 : 음극 |
| <25> 51 : 애노드 | 52 : 플라스마가스(공급구) |
| <26> 53 : 용사분말(공급구) | 54 : 용사거리 |
| <27> 55 : 기재(석영유리 또는 금속 또는 세라믹) | |
| <28> 56 : 석영용사막 | |
| <29> 57 : 플라스마가스(공급구) | 58 : 주전원 |

- <30>

59 : 보조전원

100 : 석영유리(기재)
- <31>

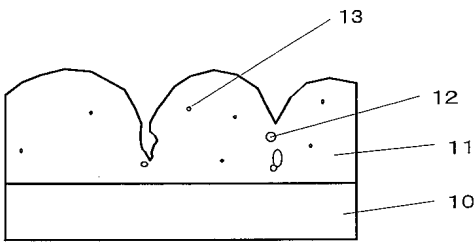
101 : 블라스팅 면의 크랙

110 : 석영유리(기재)
- <32>

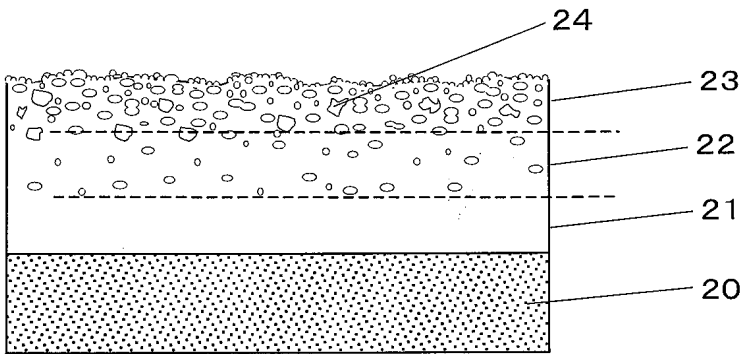
111 : 완만하면서도 얇은 딥플

도면

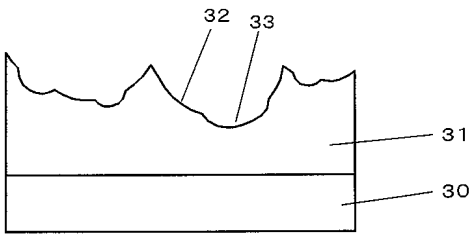
도면1



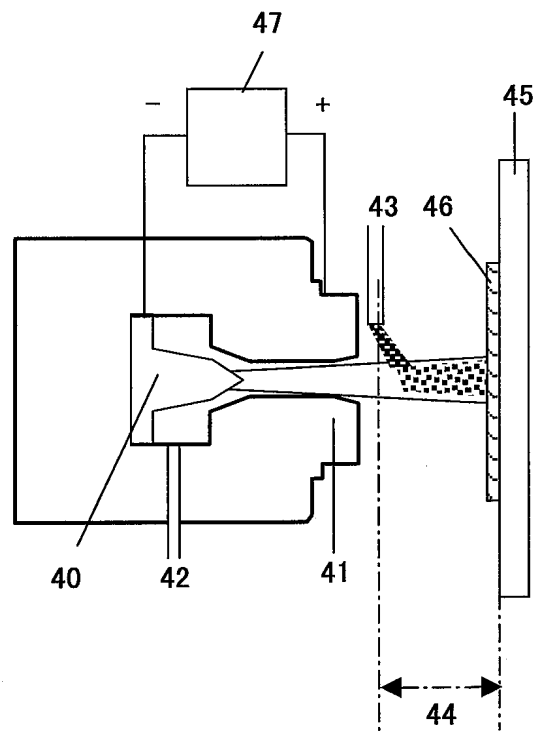
도면2



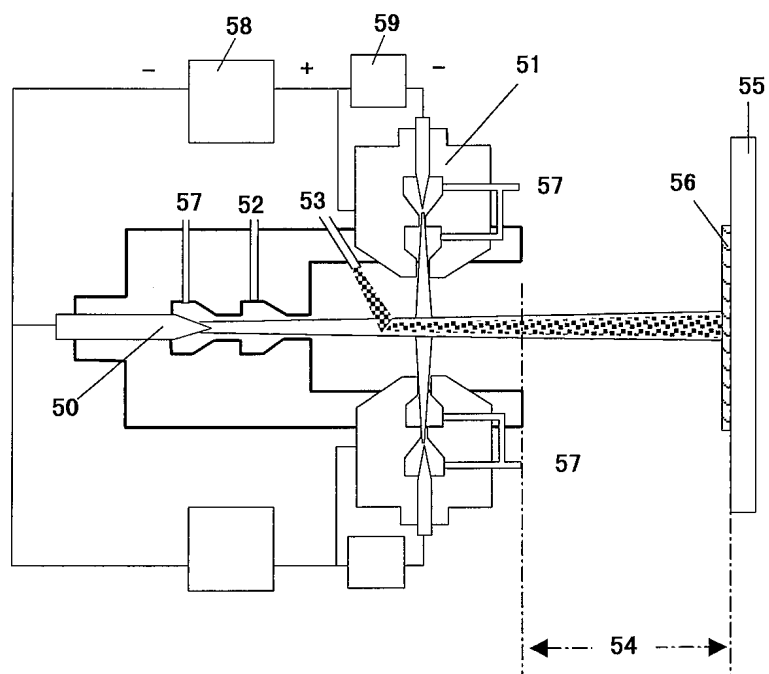
도면3



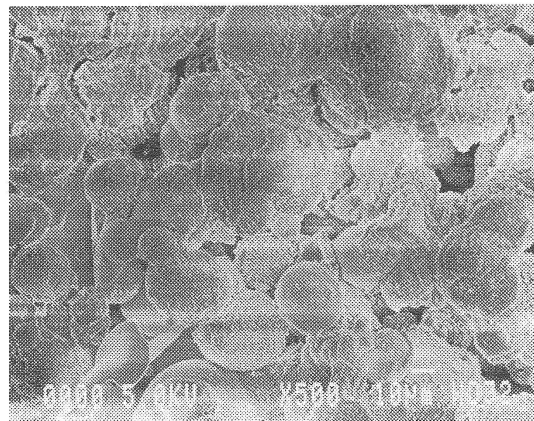
도면4



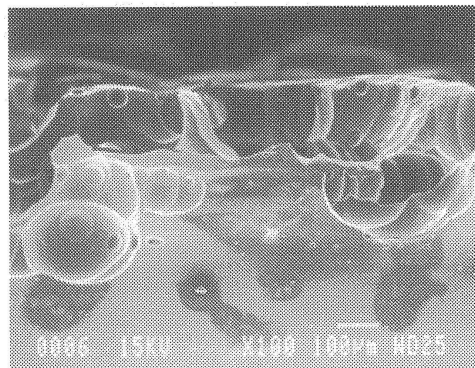
도면5



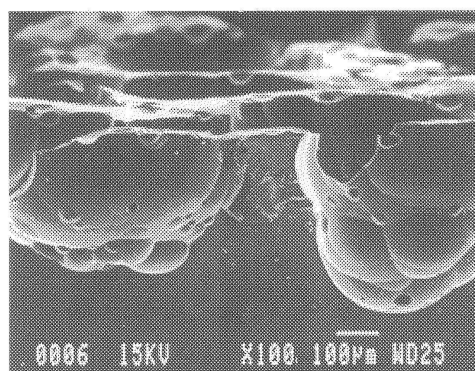
도면6



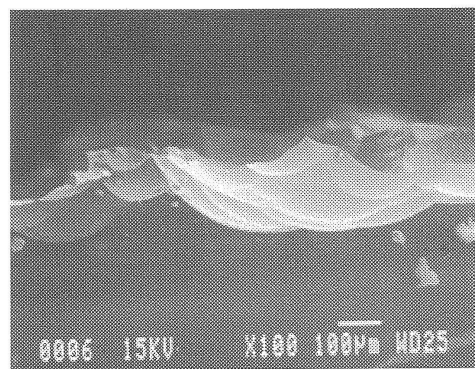
도면7



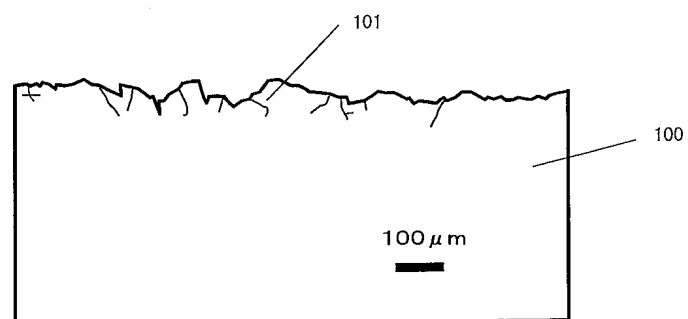
도면8



도면9



도면10



도면11

