(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0057272
(43) 공개일자 2012년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/083 (2006.01) *C03C 3/095* (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01) *C03C 3/062* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0118937
(22) 출원일자 2010년11월26일
심사청구일자 2010년11월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김형순
서울특별시 강남구 삼성로 212, 은마 아파트 30동 509호 (대치동)
이정기
인천광역시 연수구 선학로 37, 정광아파트 13동 113호 (선학동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

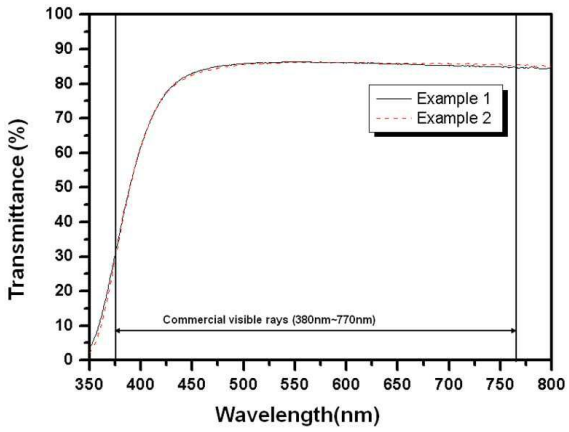
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **비정질 내플라즈마 유리조성물 및 이를 이용한 내플라즈마 부재**

(57) 요 약

높은 투광성을 가지면서 플라즈마에 대한 높은 저항성을 가지는 비정질 내플라즈마 유리조성물, 이를 이용한 비정질 내플라즈마 부재 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

황성진

경상남도 진주시 금산면 금산로 11-11

이성민

경기도 광주시 곤지암읍 평촌길 20, 킴스빌리지아파트 101동 813호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	41828-1
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	내플라즈마 결정질/비정질 코팅 소재 개발
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

SiO_2 10 mol% 내지 80 mol%, Al_2O_3 15 mol% 내지 40 mol%, 및 알칼리토금속의 산화물, 희토류 금속의 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 산화물 0 mol% 초과 내지 30 mol%를 포함하는 것인, 비정질 내플라즈마 유리 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 희토류 금속의 산화물은 란타늄족 금속 원소의 산화물을 포함하는 것인, 비정질 내플라즈마 유리 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 란타늄족 금속 원소의 산화물은, 란타늄(La), 세슘(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 란타늄족 금속 원소의 산화물을 포함하는 것인, 내플라즈마 유리조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

Y_2O_3 0 mol% 초과 내지 20 mol% 를 추가 포함하는 것인, 비정질 내플라즈마 유리 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

가시광선에 대하여 80% 이상의 투과도를 가지는 것인, 비정질 내플라즈마 유리 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 이용하여 형성되는, 비정질 내플라즈마 부재.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 내플라즈마 부재는 플라즈마 챔버용 윈도우 글래스인, 비정질 내플라즈마 부재.

청구항 8

제 6 항에 따른 비정질 내플라즈마 부재를 포함하는 플라즈마 챔버.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 알루미나, 석영 및 금속 중 어느 하나로 선택되는 기재 위에 코팅하여 코팅층을 형성하는 것을 포함하는, 비정질 내플라즈마 부재의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 높은 투광성을 가지면서 플라즈마에 대한 높은 저항성을 가지는 비정질 내플라즈마 유리 조성물, 이를 이용하여 형성되는, 비정질 내플라즈마 부재 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자 디바이스 산업에서 플라즈마 공정은 필수적인 공정으로 자리 잡고 있으며, 플라즈마 챔부내의 소재에는 다양한 물성이 요구되는데 그 중에도 윈도우 글래스는 플라즈마 공정 중에 챔버 내부의 상태, 온도를 분석하기 위하여 사용된다. 그에 따라 플라즈마 챔버용 윈도우 글래스 소재는 높은 투광성과 플라즈마 및 부식성 환경에 대한 높은 저항성을 요구하게 되며 기존에 사용되는 쿼츠 소재 보다 더 높은 장기 안정성과 투광성을 보장하는 새로운 투광성 내플라즈마 재료를 개발하는 것이 요구된다. 전자 디바이스 산업에서 패턴형성의 목적으로 사용 되는 플라즈마 에칭공정 또는 여러 증착 공정 후에 플라즈마를 이용한 클리닝 시에는 주로 불소계, 염소계의 가스가 사용된다. 불소계 가스로는 CF_4, C_2F_6, C_3F_8, CF_3/CF_4, SF_5 등이 있고, 염소계 가스로는 Cl_2, BCl_3, CCl_4 등이 이용되고 있다. 지금까지 주로 사용되어온 쿼츠(SiO_2)소재의 경우 고투광성은 보장되는 편이지만 불소계 플라즈마와 반응 시 휘발성이 매우 높은 이차생성물을 형성하기 때문에 장기적인 안정성을 보장하기 어렵고, 이에 따라 부품 교환 등으로 인한 경제적인 손실을 가져온다. 플라즈마 식각에 대한 저항성은 물질을 구성하고 있는 화학성분과 기계적 특성들과 깊은 연관을 가지고 있으며, 화학 반응 메커니즘을 고려할 때 우선적으로 플라즈마 라디칼과 반응 후에 형성될 이차생성물의 승화온도를 바탕으로 고 저항성의 내플라즈마 소재의 조성을 설계하는 바탕이 될 수 있다.

[0003] 이에 따라, 반도체 공정장비의 수명 향상 및 생산성 향상을 위하여 내플라즈마 소재가 광범위하게 도입되고 있다. 기존의 쿼츠 소재를 대신하여 플라즈마 스프레이법을 적용한 이트리아 코팅 등이 적용되고 있으나 충분한 성능을 보여주고 있지 못하다. 최근에는 이트리아 벌크 소재를 적용하여 많은 효과를 보고 있으나 너무 고가라서 보급에 차질을 빚고 있다. 최근 반도체 공정에서의 선폭 미세화에 따른 고밀도 플라즈마 환경의 도입과 드라이 에칭, 플라즈마 에칭과 같은 새로운 공정의 보급에 따라 새로운 고성능, 고효율의 플라즈마 챔버용 내플라즈마 소재의 개발의 필요성이 더욱 확대되고 있다. 플라즈마 공정중에 내부의 공정진행상황을 진단하기 위하여 투광성을 가지고 있으면서도 플라즈마에 대한 높은 저항성을 가지는 윈도우 글래스 소재가 필요하다. 기존에 사용되는 쿼츠는 높은 투광성을 보여주지만 장비의 장기 안정성과 경제성을 위해서는 적합하지 않다.

[0004] 높은 플라즈마 에칭에 대한 저항성을 가지는 소재를 설계, 개발하기 위해서는 플라즈마 에칭의 메커니즘을 먼저 고려해야 한다. 플라즈마 식각 시 기판 표면은 플라즈마 내에 발생되는 여러 가지 반응종에 노출되게 된다. 반응종은 기판 표면에 흡착한 후에 시료와 화학반응을 하여 휘발성이 있는 이차 반응 생성물을 형성하고, 생성된 반응 생성물은 기판 표면으로부터 탈착된 후 진공펌프에 의해 제거된다. 이 식각 반응은 좀 전의 화학적 에칭 과정과 이온충격효과에 의하여 반응의 속도는 더욱 가속된다. 플라즈마 반응시 생성된 이온은 기판에 물리적으로 충돌하게 되며, 이런 이온충격을 통하여 기판을 물리적으로 식각하거나 표면반응 활성도를 증가 시키게 된다. 그에 따라 내프라즈마 부재의 조성을 설계시 화학적인 부분을 우선적으로 고려해야한다. 불소계 가스를 기반으로 하여 Si와 반응시 SiF_4와 같은 이차 생성물이 생성되는데 이 생성물은 매우 낮은 승화온도를 가지고 있어 쉽게 에칭되게 된다.

[0005] 이런 문제점들을 해결하기 위하여 쿼츠와 비슷한 투광성을 보이면서도 플라즈마 에칭에 대한 저항성은 더욱 높은 플라즈마 윈도우 글래스용 소재를 개발할 필요성이 절실하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 쿼츠 대신에 SiO_2-Al_2O_3 계의 유리조성에 희토류 금속의 산화물을 포함하는 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 제공함으로써 쿼츠와 비슷한 투광성을 보이면서도 플라즈마 에칭에 대한 저항성은 더욱 높은 비정질 내플라즈마 유리조성물, 이를 이용하여 형성되는 비정질 내플라즈마 부재 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, SiO_2 10 mol% 내지 80 mol%, Al_2O_3 15 mol% 내지 40 mol% 및 희토류 금속의 산화물 0 mol% 초과 내지 30 mol%를 포함하는 비정질 내플라즈마 유리조성물을 제공할 수 있다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 이용하여 형성되는, 비정질 내플라즈마 부재를 제공할 수 있다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 알루미나, 석영 및 금속 중 어느 하나로 선택되는 기재 위에 코팅하여 코팅층을 형성하는 것을 포함하는, 비정질 내플라즈마 부재의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본원에 의하여, SiO_2-Al_2O_3 계의 유리조성에 희토류 금속의 산화물을 포함하는 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 제공함으로써, 기존의 쿼츠와 비슷한 투광성을 보이면서도 플라즈마 에칭에 대한 저항성은 더욱 높은 비정질 내플라즈마 유리조성물, 이를 이용하여 형성되는 비정질 내플라즈마 부재 및 그의 제조방법을 제공할 수 있다. 본원에 따른 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은 기존의 내플라즈마 재료로서 사용되고 있는 쿼츠를 대체할 수 있으며 이에 따라 저비용 및 용이한 방법으로 비정질 내플라즈마 부재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본원의 일 실시예들에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물의 투광도를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본원의 일 실시예들에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물의 투광도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0014] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0017] 본원의 제 1 측면은, SiO_2 10 mol% 내지 80 mol%, Al_2O_3 15 mol% 내지 40 mol% 및, 알칼리토금속의 산화물 및/또는 희토류 금속의 산화물 0 mol% 초과 내지 30 mol%를 포함하는 비정질 내플라즈마 유리조성물을 제공할 수 있다. 상기 비정질 내플라즈마 유리조성물에 포함되는 각 성분들의 함량은 이들의 조합이 비정질 유리조성물을 형성하는 범위 내에서 당업자가 적절히 조절할 수 있다.

[0018] 예시적 구현예에 있어서, 상기 희토류 금속의 산화물은 란타늄족 금속 원소의 산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 알칼리토금속의 산화물은 마그네슘 산화물, 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 스트론튬 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나. 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 예시적 구현예에 있어서, 상기 란타늄족 금속 원소의 산화물은, 란타늄(La), 세슘(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 톨륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 란타늄족 금속 원소의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 전자 디바이스 산업에서 패턴형성의 목적으로 사용 되는 플라즈마 에칭공정 또는 여러 증착 공정 후에 플라즈마를 이용한 클리닝 시에는 주로 불소계, 염소계의 가스가 사용된다. 예를 들어, 불소계 가스로는 CF_4, C_2F_6, C_3F_8, CF_3/CF_4, SF_5 등이 있고, 염소계 가스로는 Cl_2, BCl_3, CCl_4 등이 이용되고 있으나, 지금까지 주로 사용되어온 쿼츠(SiO_2)소재의 경우 고투광성은 보장되는 편이지만 불소계 플라즈마와 반응 시 휘발성이 매우 높은 이차생성물을 형성하기 때문에 장기적인 안정성을 보장하기 어렵고, 이에 따라 부품 교환 등으로 인한 경제적인 손실을 가져온다. 이에, 본원에 따른 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은 상기 알칼리토금속의 산화물 및/또는 희토류 금속의 산화물을 추가 포함함으로써, 불소계 가스를 이용한 플라즈마 공정 시 상기 불소계 가스와 반응하더라도 상기 알칼리토금속의 산화물 및/또는 희토류 금속의 산화물의 불화를 통하여 승화점이 높은 불화물을 형성함으로써 높은 플라즈마 저항성을 갖게된다. 또한, 불소계 가스를 이용한 플라즈마 공정 시 본원에 따른 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물로부터 형성된 부재를 포함하는 플라즈마 챔버 내에서 상기 부재의 표면에 승화점이 높은 불화물을 포함하여 형성된 보호막을 형성함으로써 내플라즈마성을 더욱 향상할 수 있다.

[0021] 예시적 구현예에 있어서, 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은, 상기 란타늄족 금속 원소의 산화물에 Y_2O_3 0 mol% 초과 내지 20 mol% 를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 예시적 구현예에 있어서, 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은, 상기 란타늄족 금속 원소의 산화물에 Y_2O_3 0 mol% 초과 내지 20 mol% 를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 예시적 구현예에 있어서, 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은, 가시광선에 대하여 80% 이상의 투과도를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원에 따른 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은 기존의 쿼츠와 비슷한 투광성을 보이면서도 플라즈마 에칭에 대한 저항성은 더욱 높은 비정질 내플라즈마성을 가진다.

[0024] 일 구현예에 있어서, 상기 비정질 내플라즈마 유리 조성물은 결정질의 부피 분율이 0 내지 0.05 이고 기공부피분율이 0.05 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 일부 구현예에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 이용하여 형성되는, 비정질 내플라즈마 부재를 제공할 수 있다.

[0026] 예시적 구현예에 있어서, 상기 비정질 내플라즈마 부재는 플라즈마 챔버용 윈도우 글래스일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 플라즈마 챔버는 반도체 제조 공정에서 사용되는 공지의 다양한 용도를 위한 플라즈마 처리 또는 플라즈마를 이용한 장치의 플라즈마 챔버들을 포함할 수 있다. 상기 플라즈마 챔버들는 반도체 제조 공정에 있어서 플라즈마 처리를 이용한 애싱(ashing), 에칭(etching), 세정(cleaning), CVD(chemical vapor deposition), 플라즈마 중합(plasma polymerization), 도핑(doping), 산화(oxidation) 및 질화(nitration) 등의 공정 등에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 일부 구현예에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물을 알루미나, 석영 및 금속 중 어느 하나로 선택되는 기재 위에 코팅하여 코팅층을 형성하는 것을 포함하는, 비정질 내플라즈마 부재의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0028] 예를 들어, 상기 코팅은 용사, 에어로졸 증착, 스퍼터링, 전자빔증착법, 열증착법, 및 레이저증착법 중 어느 하나의 방법을 사용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] **[실시예]**

[0031] 본원의 실시예에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물은 알루미나 실리케이트 유리 조성물에 Y_2O_3, Gd_2O_3 및 La_2O_3 각각을 하기 표 1에 기재된 조성 (단위: mol%)을 가지도록 정확한 양으로 측량하여 혼합한 후 Pt 도가니 안에 넣은 후, 1650℃ 에서 3 시간 동안 용융시켰다. 그 후 상기 용융물을 800℃ 내지 900℃의 온도에서 1 시간 동안 어닐링 하여 유리 벌크 시편을 제조하였다.

[0032] 상기 방법에 따라 제조된 유리 벌크시편의 유리전이점, 연화점, 열팽창계수, 경도, 탄성계수 등의 물성을 측정하였고, 각 물성에 대한 측정방법은 하기에서 설명한다.

표 1

[0033]

	SiO_2	Al_2O_3	Y_2O_3	Gd_2O_3	La_2O_3
실시 예 1	61	19	0	20	0
실시 예 2	61	19	0	0	20
실시 예 3	61	19	5	15	0
실시 예 4	61	19	10	10	0
실시 예 5	61	19	15	5	0

[0034] 상기 제조한 벌크시편을 파쇄하여 Tg-DTA를 이용하여 유리전이온도(Tg)를 측정하였다. 제조한 벌크시편을 연마하여 열팽창계수측정기(dilatometer)를 이용하여 열팽창계수(CTE) 및 연화점(Tds)을 측정하였다. 여기서, 열팽창계수(CTE)란 특정온도 범위에서 기존 길이 대비 시편의 상대 팽창정도를 나타낸 값을 나타낸다. 또한, 나노인덴터(nanoindentor)를 이용하여 경도(hardness)와 탄성계수(elastic modulus)를 측정하였다. 각 물성에 대한 측정결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5
Tg	870	842.8	877.5	882.6	881
CTE	5.8E-06	5.8E-06	6.0E-06	6.3E-06	5.4E-06
Tds	918	889.5	923.3	929.1	927.9
경도 (Hardness)	7.42	6.88	7.43	7.47	7.35
탄성계수 (Elastic Modulus)	125.1	109.0	111.6	113.2	114.1

[0035]

[0036] 내플라즈마성을 측정하기 위하여 상기 벌크시편을 연마하여 알파스텝(α-step)을 이용하여 플라즈마 에칭 후에 식각된 깊이를 비교하였다. 본원의 상기 실시예들에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물은 알루미노실리케이트 유리에 상기한 바와 같은 희토류 원소의 산화물을 첨가함으로써, 비교예인 쿼츠에 비하여 5?13%의 매우 낮은 식각률을 보여주었다. 본원의 상기 실시예들에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물에 포함된 성분에 따른 내플라마성 변화를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

Sample	Etched depth (㎛)	Relatively etch rate with quartz
비교 예 (석영)	19.71	100
실시 예 1	1.82	9.26
실시 예 2	2.54	12.88
실시 예 3	2.05	10.42
실시 예 4	1.56	7.93
실시 예 5	1.05	5.33

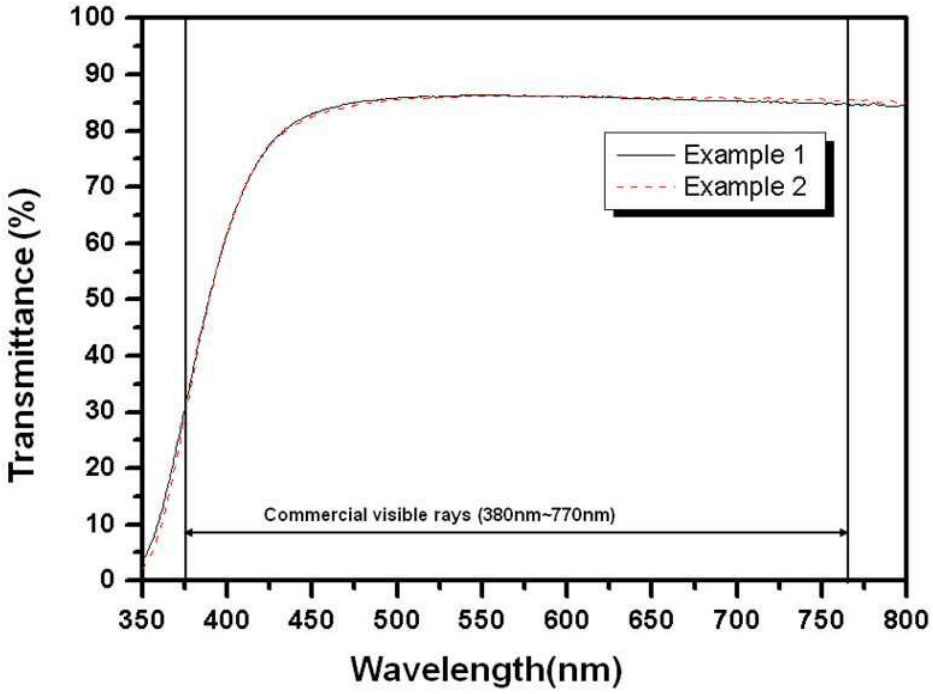
[0037]

[0038] 도 1 및 도 2는 본원의 상기 실시예들에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물의 벌크 시편 각각의 투광도를 나타내는 그래프이다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 본원의 상기 실시예들에 따른 비정질 내플라즈마 유리 조성물의 모든 조성은 가시광선영역에서 최소 80내지 90% 이상의 높은 투광도를 보여주었다.

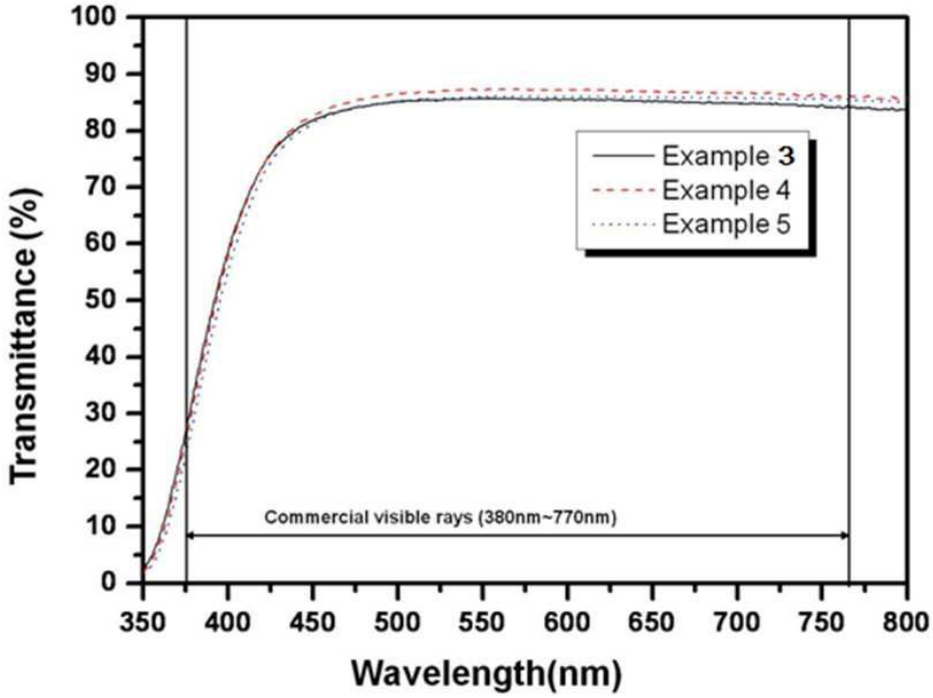
[0039] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

도면1


Transmittance (%)
Wavelength(nm)
Example 1
Example 2
Commercial visible rays (380nm~770nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800

도면2


Transmittance (%)
Wavelength(nm)
Example 3
Example 4
Example 5
Commercial visible rays (380nm~770nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800