



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년04월28일  
(11) 등록번호 10-1030937  
(24) 등록일자 2011년04월18일

(51) Int. C1.

*H01L 21/205* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7025800

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년02월20일

심사청구일자 2008년10월22일

(85) 번역문제출일자 2008년10월22일

(65) 공개번호 10-2008-0111086

(43) 공개일자 2008년12월22일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/053002

(87) 국제공개번호 WO 2007/111058

국제공개일자 2007년10월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00084543 2006년03월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP11214365 A\*

US20040002221 A1\*

US20050103275 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

가부시키가이샤 니혼 세라메杵

일본 미야기켄 센다이시 이즈미구 아께도리 3쵸메  
5반찌

고쿠리츠다이가쿠호진 도호쿠다이가쿠

일본 미야기켄 센다이시 아오바구 가타히라 2쵸메  
1방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 도호쿠다이가쿠 나  
이

(72) 별명자

오미 다다히로

일본 미야기켄 센다이시 아오바구 가타히라 2쵸메  
1방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 도호쿠다이가쿠 나  
이

기타노 마사후미

일본 미야기켄 센다이시 아오바구 가타히라 2쵸메  
1방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 도호쿠다이가쿠 나  
이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

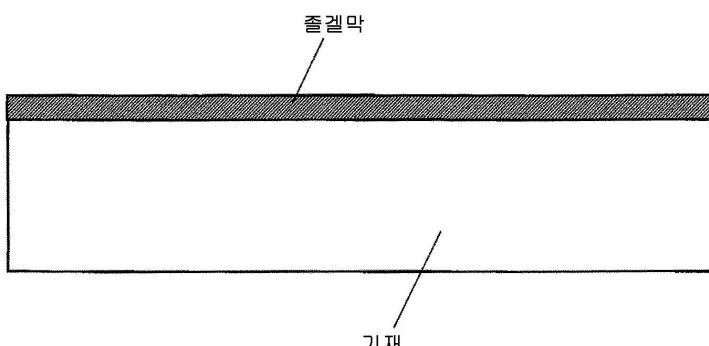
전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김한수

(54) 플라즈마 처리 장치용 부재 및 그 제조 방법

**(57) 요약**

성막성이나 내구성, 신뢰성이 우수한 플라즈마 처리 장치용 부재를 제공한다. 기재 상에, 순도 98% 이상인 세라믹스막을 가지고 있다. 세라믹스막은 막을 구성하고 있는 입자의 입자 직경이 50nm 이하이고, 막으로부터의 방출 수분량이  $10^{19}$  분자/cm<sup>2</sup> 이하이다.

**대 표 도**시료 1~14

(72) 발명자

**츠타이 요시후미**

일본 미야기켄 센다이시 이즈미쿠 아케도리 3쵸메  
5방 가부시키가이샤 니혼 세라떡꾸 나이

**사토우 케이스케**

일본 미야기켄 센다이시 이즈미쿠 아케도리 3쵸메  
5방 가부시키가이샤 니혼 세라떡꾸 나이

---

**이구치 마비토**

일본 미야기켄 센다이시 이즈미쿠 아케도리 3쵸메  
5방 가부시키가이샤 니혼 세라떡꾸 나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기재 상에, 순도 98% 이상인 세라믹스막을 갖는 플라즈마 처리 장치용 부재에 있어서, 상기 세라믹스막은 산소를 함유한 분위기 중에서 300°C 이상 700°C 미만의 온도 범위에서 형성되고, 막을 구성하고 있는 입자의 입자 직경이 50nm 이하이며, 막으로부터의 방출 수분량이 10<sup>19</sup> 분자/cm<sup>2</sup> 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹스막으로서, 졸겔법에 의해 형성된 졸겔막을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 금속, 세라믹스, 유리 또는 그들의 복합 재료로 이루어지고,

상기 세라믹스막은 주기율표의 2 ~ 6 족 원소, 12 ~ 14 족 원소 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹스막은 Mg, Al, Si, Ti, Cr, Zn, Y, Zr, W 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹스막은 막두께 5μm 이하일 때에 파장 400 ~ 800nm 의 가시광 영역에서 투과율 80% 이상의 투광성을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹스막은 순도 99.5% 이상인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 금속으로 이루어지고,

상기 기재의 표면에 그 기재의 표면을 부동체 처리하여 이루어지는 막을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 알루미늄으로 이루어지고,

상기 기재의 표면에 양극 산화 처리막을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 금속으로 이루어지고,

상기 기재의 표면에 열처리에 의해 형성된 막을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹스막으로서, 상기 기재 상에 용사법에 의해 형성된 용사막과, 그 용사막 상에 졸겔법에 의해 형성된 졸겔막을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹스막으로서, 상기 기재 상에 졸겔법에 의해 형성된 졸겔막과, 그 졸겔막 상에 용사법에 의해 형성된 용사막을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 구멍을 갖는 판상, 판상 또는 용기상을 나타내는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.

#### 청구항 14

기재 상에, 순도 98% 이상인 세라믹스막을 형성하는 공정을 갖는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법에 있어서,

상기 세라믹스막 형성 공정에 있어서, 상기 세라믹스막을 산소를 함유한 분위기 중에서 300°C 이상 700°C 미만의 온도 범위에서 형성하고, 막을 구성하고 있는 입자의 입자 직경이 50nm 이하이고, 또한 막으로부터의 방출 수분량이  $10^{19}$  분자/cm<sup>2</sup> 이하가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 세라믹스막으로서, 졸겔막을 졸겔법에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 14 항에 있어서,

금속, 세라믹스, 유리 또는 그들의 복합 재료로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과,

상기 세라믹스막으로서, 주기율표의 2 ~ 6 족 원소, 12 ~ 14 족 원소 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

#### 청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 세라믹스막으로서, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Zn, Y, Zr, W 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 청구항 18

삭제

## 청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 세라믹스막은 순도 99.5% 이상인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 청구항 20

제 14 항에 있어서,

금속으로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과,

상기 기재의 표면에 그 기재의 표면을 부동체 처리하여 이루어지는 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 청구항 21

제 14 항에 있어서,

알루미늄으로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과,

상기 기재의 표면에 양극 산화 처리막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 청구항 22

제 14 항에 있어서,

금속으로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과,

상기 기재의 표면에 열처리에 의해 형성된 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 청구항 23

제 14 항에 있어서,

상기 세라믹스막 형성 공정으로서, 상기 기재 상에 용사법에 의해 용사막을 형성하는 공정과, 그 용사막 상에 졸겔법에 의해 졸겔막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 청구항 24

제 14 항에 있어서,

상기 세라믹스막 형성 공정으로서, 상기 기재 상에 졸겔법에 의해 졸겔막을 형성하는 공정과, 그 졸겔막 상에 용사법에 의해 용사막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 디바이스나 액정 패널 등의 전자 부품을 제조하기 위한 플라즈마 처리 장치용의 부재와 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 반도체 디바이스나 액정 패널 등을 제조하는 공정으로서, Si 웨이퍼나 유리 기판 상에 대한 플라즈마 처리에 의한 성막 공정이나 드라이 에칭 공정이 있다. 플라즈마 처리시에는 여러 가지 부식성 가스가 사용된다.

종래의 챔버 내벽은 금속제이고, 챔버 내에 박출 상태로 노출되어 있었다. 그런데 최근 반도체 디바이스 등 의 집적도 향상에 수반하여, 허용되는 금속의 오염량은 매우 낮아지고 있다. 또, 플라즈마 처리의 고품질화 를 위해서, 사용되는 플라즈마는 해마다 고밀도화되고 있다.

[0003] 이 때문에, 플라즈마 처리 장치에 있어서, 챔버 (플라즈마 처리 챔버) 내에 노출되는 부재로서, 플라즈마나 부식 가스에 대해 높은 내식성을 나타내는 세라믹스 소결체가 사용되도록 되어 왔다. 예를 들어, 특히 문헌 1 에 개시된 전자 부품 제조 장치는 세라믹스 소결체를 사용한 부재를 사용하고 있다.

[0004] 5 인치, 6 인치의 Si 웨이퍼에 대응한 규모의 플라즈마 처리 챔버를 세라믹스 소결체로 이루어지는 부재에 의해 제작하는 것은 비교적 용이하였다. 그러나 8 인치, 12 인치의 Si 웨이퍼나 대형 액정 기판에 대응한 최근의 대규모 플라즈마 처리 챔버를 세라믹스 소결체로 이루어지는 부재에 의해 제작하는 것은 매우 곤란하다. 이 것은 수율이 나쁘고, 제조 비용이 높아진다는 문제에서 기인한다.

[0005] 그래서 저비용으로 가공성이 우수하고, 대형화가 용이한 금속제 기재의 표면에 용사법을 사용하여 세라믹스막을 형성하여 이루어지는 부재가 플라즈마 처리 챔버에 채용되고 있다. 이와 같은 부재는 세라믹스 소결체와 동일한 내식성을 갖추고 있다. 예를 들어, 특히 문헌 2 에 개시된 전자 부품 제조 장치는 용사법을 사용하여 세라믹스막 (용사막) 을 형성하여 이루어지는 부재를 가지고 있다.

[0006] 그러나, 용사법은 전기나 가스의 에너지에 의해 용융시킨 고융점의 세라믹스 분말을 기재에 분사하는 방법이기 때문에, 세라믹스 원료의 용융 부족이 쉽게 발생한다. 세라믹스 원료의 용융이 부족한 경우에는 용사막에 개 (開) 기공이나 연속 기공이 발생한다. 또, 용융 상태로부터의 급냉에 의해 용사막에 무수한 마이크로 크랙이 발생한다. 용사막을 갖는 부재를 사용하여 제작한 플라즈마 처리 챔버 내에 있어서 부식성 가스나 플라즈마가 용사막에 접촉하면, 부식성 가스가 용사막의 연속 기공이나 마이크로 크랙을 침투하여 기재의 부식이 발생한다. 최종적으로는 용사막이 박리되는 등의 문제가 일어난다. 또, 용사법에 있어서, 용사막은 무수한 기공이나 마이크로 크랙에 의한 결함을 보충하기 위해서,  $100\mu\text{m}$  이상의 두께로 형성된다. 이와 같이 두꺼운 용사막과 금속제의 기재 사이에서는 선행창 계수가 부정합이 된다. 이 선행창 계수의 미스 매치에서 기인하여, 용사막은 플라즈마 처리에 있어서의 승온과 냉각의 반복을 거치면 박리된다.

[0007] 그래서, 용사막 대신에 PVD 법이나 CVD 법에 의해 세라믹스막을 성막하는 것이 고려된다. 그러나, 이들의 방법은 모두 성막시에 진공의 환경을 필요로 하고, 원료 노즐을 성막면으로부터 일정한 거리에 배치 제어할 필요가 있으며, 또한 기재를 고온으로 가열할 필요가 있다. 이 때문에, 대형 또한 복잡 형상의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법으로서는 유효한 기술이라고 할 수 없다.

[0008] 또는, 금속의 화합물이나 미분말 원료를 분산시킨 용액 (졸) 을 스프레이 노즐과 같은 간편한 장치에 의해 기재의 표면에 도포하고, 열처리를 실시함으로써 세라믹스막을 성막하는 방법이 고려된다. 이와 같은 방법은 졸겔법이라 불리고, 종전의 기술이지만, 성막성이나 내구성, 신뢰성이 우수한 세라믹스막을 성막할 수 있다.

[0009] 특히 문헌 1 : 특허 제3103646호

[0010] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2001-164354호

[0011] 비특허 문헌 1 : 「세라믹스의 소결」 : 모리요시 유스케 등 저, 우치다 로카쿠호 출판, 1995년 12월 15일 발행

### **발명의 상세한 설명**

[0012] 발명의 개시

[0013] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0014] 그러나, 졸겔법을 플라즈마 처리 장치용 부재의 세라믹스막의 성막 방법으로서 사용하는 것에는 다음과 같은 문제점이 있다.

[0015] 플라즈마 처리 장치용 부재의 세라믹스막은 순도 98% 이상인 것이 요망되고 있다. 고순도의 원료를 사용하여 졸겔법을 실시하는 경우에는, 고온 (예를 들어,  $700^\circ\text{C}$  이상) 에서의 열처리가 필요하다.

[0016] 그런데, 플라즈마 처리 장치용 부재의 기재로는, Al 로 이루어지는 것이 사용되는 경우가 많다. Al로 이루어지는 기재는 Al의 융점이 낮은 (약  $600^\circ\text{C}$ ) 것에서 기인하여,  $400^\circ\text{C}$  이상에 노출되면 변형이나 조성 변화를 쉽게 일으킨다.

- [0017] 또는, 졸겔법에 있어서 AI의 변형이나 조성 변화를 회피할 수 있는 저온에서 실시하기 위해서는, 알칼리 금속이나 중금속 등의 여러 가지 불순물을 졸에 혼입시키거나 막에 유리층을 형성시켜야 한다. 이 경우, 고내식성을 갖는 고순도의 세라믹스막을 성막할 수 없다. 또한, 비교적 저온에서 성막한 세라믹스막에 있어서는 그 성분 입자끼리의 결합력이 낮기 때문에, 파티클이 발생할 가능성이 높다.
- [0018] 요컨대, 종래, 성막성이나 내구성, 신뢰성이 우수한 플라즈마 처리 장치용 부재를 얻을 수 있도록, 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법으로서 졸겔법을 사용하는 경우, 고순도의 세라믹스막을 얻는 것과, 저온점 금속으로 이루어지는 기재의 변형이나 조성 변화를 회피하는 것에 문제가 있었다.
- [0019] 그러므로, 본 발명의 과제는 종래 기술의 문제점을 해결하고, 성막성이나 내구성, 신뢰성이 우수한 플라즈마 처리 장치용 부재를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 그 이외의 과제는 상기와 같은 플라즈마 처리 장치용 부재를 제조할 수 있는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0021] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0022] 본 발명에 의하면, 이하의 양태 (1) ~ (24) 가 적어도 얻어진다.
- [0023] (1) 기재 상에, 순도 98% 이상인 세라믹스막을 갖는 플라즈마 처리 장치용 부재에 있어서, 상기 세라믹스막은 막을 구성하고 있는 입자의 입자 직경이 50nm 이하이고, 막으로부터의 방출 수분량이  $10^{19}$  분자/cm<sup>2</sup> 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0024] (2) 상기 세라믹스막으로서, 졸겔법에 의해 형성된 졸겔막을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0025] (3) 상기 기재는 금속, 세라믹스, 유리 또는 그들의 복합 재료로 이루어지고, 상기 세라믹스막은 주기율표의 2 ~ 6 족 원소, 12 ~ 14 족 원소 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막인 것을 특징으로 하는 양태 (1) 또는 (2) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0026] (4) 상기 세라믹스막은 Mg, Al, Si, Ti, Cr, Zn, Y, Zr, W 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막인 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (3) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0027] (5) 상기 세라믹스막은 막두께 5μm 이하일 때에 파장 400 ~ 800nm 의 가시광 영역에서 투과율 80% 이상의 투광성을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (4) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0028] (6) 상기 세라믹스막은 산소를 함유한 분위기 중에서 250 ~ 1200°C 의 온도 범위에서 형성되는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (5) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0029] (7) 상기 세라믹스막은 순도 99.5% 이상인 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (6) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0030] (8) 상기 기재는 금속으로 이루어지고, 상기 기재의 표면에 그 기재의 표면을 부동체 처리하여 이루어지는 막을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (7) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0031] (9) 상기 기재는 알루미늄으로 이루어지고, 상기 기재의 표면에 양극 산화 처리막을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (7) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0032] (10) 상기 기재는 금속으로 이루어지고, 상기 기재의 표면에 열처리에 의해 형성된 막을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (7) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0033] (11) 상기 세라믹스막으로서, 상기 기재 상에 용사법에 의해 형성된 용사막과, 그 용사막 상에 졸겔법에 의해 형성된 졸겔막을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (10) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0034] (12) 상기 세라믹스막으로서, 상기 기재 상에 졸겔법에 의해 형성된 졸겔막과, 그 졸겔막 상에 용사법에 의해 형성된 용사막을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (10) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0035] (13) 상기 기재는 구멍을 갖는 판상, 관상 또는 용기상을 나타내는 것을 특징으로 하는 양태 (1) ~ (12) 의 플라즈마 처리 장치용 부재.
- [0036] (14) 기재 상에, 순도 98% 이상인 세라믹스막을 형성하는 공정을 갖는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법

에 있어서, 상기 세라믹스막 형성 공정에 있어서, 막을 구성하고 있는 입자의 입자 직경이 50nm 이하이고, 또한 막으로부터의 방출 수분량이  $10^{19}$  분자/cm<sup>2</sup> 이하가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0037] (15) 상기 세라믹스막으로서, 콜겔막을 콜겔법에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 양태 (14) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0038] (16) 금속, 세라믹스, 유리 또는 그들의 복합 재료로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과, 상기 세라믹스 막으로서, 주기율표의 2 ~ 6 족 원소, 12 ~ 14 족 원소 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) 또는 (15) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0039] (17) 상기 세라믹스막으로서, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Zn, Y, Zr, W 및 희토류 원소 중 적어도 1 종 이상의 원소로 구성된 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (16) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0040] (18) 상기 세라믹스막을 산소를 함유한 분위기 중에서 250 ~ 1200°C 의 온도 범위에서 형성하는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (17) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0041] (19) 상기 세라믹스막은 순도 99.5% 이상인 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (18) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0042] (20) 금속으로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과, 상기 기재의 표면에 그 기재의 표면을 부동체 처리하여 이루어지는 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (19) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0043] (21) 알루미늄으로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과, 상기 기재의 표면에 양극 산화 처리막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (19) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0044] (22) 금속으로 이루어지는 상기 기재를 형성하는 공정과, 상기 기재의 표면에 열처리에 의해 형성된 막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (19) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0045] (23) 상기 세라믹스막 형성 공정으로서, 상기 기재 상에 용사법에 의해 용사막을 형성하는 공정과, 그 용사막 상에 콜겔법에 의해 콜겔막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (22) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

[0046] (24) 상기 세라믹스막 형성 공정으로서, 상기 기재 상에 콜겔법에 의해 콜겔막을 형성하는 공정과, 그 콜겔막 상에 용사법에 의해 용사막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 양태 (14) ~ (19) 의 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법.

#### 발명의 효과

[0048] 본 발명에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재는 성막성이나 내구성, 신뢰성이 우수하다.

[0049] 본 발명에 있어서의 콜겔막은 고치밀 또한 고평활하기 때문에, 고밀도 플라즈마 환경하에서 높은 내플라즈마성을 갖는다. 또, 부식 가스 환경하, 약액 환경하에 있어서도 막의 치밀성이 높고 기재를 보호하는 것이 가능하기 때문에, 높은 가스 내성, 약액 내성을 나타낸다.

[0050] 또, 종래 기술에서는 복잡 형상, 관의 내면 등에 대한 균일 성막은 불가능하였으나, 본 발명에 의하면 액체의 콜을 흘려 넣거나 또는 딥함으로써 용이하게 성막할 수 있게 된다.

[0051] 또한, 고치밀한 콜겔막을 용사막 표면에 성막함으로써, 용사막으로부터의 파티클 발생을 억제할 수 있다.

[0052] 또, 용사막의 하지 처리, 표면 처리 또는 샌드위치 구조를 가진 복합막을 부식 가스 노출했을 경우, 치밀한 콜겔막이 부식 가스를 차단하기 때문에 용사막의 박리를 억제할 수 있다.

#### 실시예

[0076] 이하, 도면을 참조하여, 본 발명의 실시예에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재 그리고 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법을 설명한다.

- [0077] 본 발명의 실시예로서의 시료 1 ~ 29 와 함께, 비교예로서의 시료 31 ~ 37 을 제조하고, 이들 시료에 대해 몇 개의 특성을 검증, 평가하였다. 그 결과를 도 10 에 나타낸다.
- [0078] 본 발명의 실시예인 시료 1 ~ 29 는 표 중의 기재란에 나타나는 각종 재료로 이루어지는 가로 세로 50 ~ 200  $\mu\text{m}$  의 기재 표면에 적어도 졸겔법을 포함하는 성막법에 의해 세라믹스막이 형성된 것이다. 졸겔법에 의한 세라믹스막의 성막에 사용한 장치는 원료가 되는 콜을 스프레이 노즐에 의해 기재에 분사하여 성막을 실시하였다. 또, 열처리에는 전기로를 사용하였다.
- [0079] [실시예 1]
- [0080] 본 발명의 세라믹스막의 기본 물성의 측정으로서 Si 기판 상에 성막한 세라믹스막의 방출 수분량에 대해 조사를 실시하였다. 방출 수분량의 측정은 대기압 이온화 질량 분석 장치 (APIMS : 르네사스 히가시닛폰 세미컨덕터 제조 UG-302P) 로 측정을 실시하였다.
- [0081] 샘플을 1/2 인치의 SUS316L 의 전해 연마판에서 제작한 리액터 튜브 내에 설치하고, 불순물 농도가 1ppb 이하의 고순도 Ar 가스를 캐리어 가스로 하고 있다. Ar 가스를 1.2  $\ell/\text{min}$  의 유량으로 샘플을 통과시키고, 샘플로부터 방출된 수분을 APIMS 로 계측하는 시스템이다.
- [0082] 세라믹스막으로부터의 방출 수분량 측정시의 온도 프로파일은 다음과 같이 설정하였다. 25°C 에서 10 시간 유지한 후, 100°C 에서 10 분 승온, 100°C 에서 1 시간 50 분 유지, 이후는 100°C 마다의 단계 승온을 500°C 까지 실시하여, 방출된 수분량을 측정하였다.
- [0083] 도 1 은,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  막으로부터의 방출 수분량의 측정 데이터를 나타낸다. 가로축은 APIMS 에 의한 측정 시간, 세로축은 단위 면적당으로부터 방출되는 수분자의 개수가 된다. 샘플은 졸겔법을 사용하여 각각 대기중 300°C, 600°C, 900°C 에서 소성하고, 막두께 1  $\mu\text{m}$  로 하였다.
- [0084] 도 2 는, 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C 의 온도 역수 (1/K) 에 대해 각 승온 단계에서 방출된 수분량을 플롯한 그래프를 나타낸다. 수분 탈리의 활성화 에너지 ( $E_a$ ) 는 소성 온도에 관계없이 0.055eV 가 되는 것이 확인되었다. 이것은 표면의 막질에는 전혀 변화가 없고, 실효 표면적이 작아져 있는 것을 시사한다. 또, 500°C 까지의 승온으로 방출된 수분량은 300°C 소성 샘플 :  $4.23 \times 10^{18}$  분자/ $\text{cm}^3$ , 600°C 소성 샘플 :  $1.75 \times 10^{18}$  분자/ $\text{cm}^3$ , 900°C 소성 샘플 :  $6.31 \times 10^{17}$  분자/ $\text{cm}^3$  인 것이 확인되었다.
- [0085] 도 3 은, 소성 온도와 500°C 까지 승온했을 때에 방출되는 수분량의 관계를 나타낸다. 소성 온도가 높아짐에 따라,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  결정 입자끼리의 입계에서의 결합력이 높아지고, 실행 표면적이 작아져 있는 점에서 방출 수분량이 대폭 감소되어 있는 것을 알 수 있다. 또, 300°C 이상의 소성 온도이면, 막으로부터의 방출 수분량은  $10^{19}$  분자/ $\text{cm}^3$  이하인 것을 알 수 있다.
- [0086] [실시예 2]
- [0087] 본 발명의 실시예 2 인 시료 1 ~ 14 에 대해서는 도 4 에 나타내는 바와 같이 각종 기재에 대해 졸겔막만을 성막하여 평가하였다.
- [0088] [실시예 3]
- [0089] 본 발명의 실시예 3 인 시료 15 ~ 29 에 대해서는, 도 5 에 나타내는 바와 같이 알루미늄 (Al) 또는 스테인리스 스틸 (SUS) 로 이루어지는 기재 표면 상에 부동태화 처리막 등을 형성하여 하지로 하고, 하지 상에 졸겔막을 성막하여 평가하였다. 시료 15 의 SUS 기재에 있어서는, 기재 표면에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  로 이루어지는 부동체 처리를 하지로 하고, 또한 그 위에 졸겔막을 성막하여 평가를 실시하였다. 시료 16 및 17 의 금속 기재에 있어서는, 기재 표면의 Al 을 용액 중에서의 전계 처리에 의해 표면을 산화시킨 양극 산화막을 하지로 하고, 또한 졸겔막을 성막하여 평가하였다. 시료 18 의 Al 금속 기재에 있어서는 기재 표면을 불화한  $\text{MgF}_2$  막을 하지로 하고, 또한 졸겔막을 성막하여 평가하였다.
- [0090] [실시예 4]
- [0091] 본 발명의 실시예 4 인 시료 19 ~ 23 의 용사막과 졸겔막의 복합화에 있어서는, 도 6 에 나타내는 바와 같이 용사막을 성막 후 그 표면에 졸겔막을 성막했을 경우의 복합막에 대해 평가하였다.

[0092] [실시예 5]

[0093] 본 발명의 실시예 5 인 시료 24 및 25 의 졸겔막, 용사막 및 추가적인 졸겔막의 복합화에 있어서는, 도 7 에 나타내는 바와 같이 졸겔막을 하지로 하고 그 위에 용사막을 성막했을 경우의 복합막에 대해 평가하였다.

[0094] [실시예 6]

[0095] 본 발명의 실시예 6 인 시료 26 및 27 의 용사막과의 복합화에 있어서는, 도 8 에 나타내는 바와 같이 졸겔막을 하지로 하여 그 위에 용사막을 성막하고, 다시 그 표면에 졸겔막을 성막한 샌드위치 구조로 했을 경우의 복합막에 대해 평가하였다.

[0096] [실시예 7]

[0097] 본 발명의 실시예 7 인 시료 28 및 29 의 용사막과의 복합화에 있어서는, 도 9 에 나타내는 바와 같이 양극 산화막을 하지로 하여 용사막을 성막하고, 다시 그 표면에 졸겔막을 성막했을 경우의 복합막에 대해 평가하였다.

[0098] [비교예]

[0099] 이것에 대해, 비교예인 각 시료 31 ~ 37 은 도 10 의 표에 나타나는 각종 기재로 이루어지고, 용사법, 열 CVD 법, 종래의 졸겔법을 사용하여 세라믹스막을 형성하였다. 여기서, 종래의 졸겔법이란 세라믹스막의 구조 및 순도가 본 발명 이외의 것으로 되어 있는 방법이다.

[0100] 이하, 본 발명의 실시예인 시료 1 ~ 29 와 비교예인 시료 31 ~ 37 의 검증, 평가 결과에 대해 설명한다.

[0101] (막 순도)

[0102] 각 세라믹스막에 대해 순도 분석을 실시하였다. 분석 방법은 GDMS (글로우 방전 질량 분석법) 를 사용하고, 분석 장치로서 F1. Elemental 제조 VG9000 을 사용하였다.

[0103] 플라즈마 처리 장치는 프린트 배선 등의 미세화에 수반하여, 보다 염격한 불순물 컨트롤이 필요하다. 그래서, 전자 부품의 수율을 향상시키기 위해서는 보다 고순도의 세라믹스막이 필요해진다.

[0104] 본 발명의 실시예인 시료 1 ~ 29 에 있어서의 졸겔막은 99% 이상의 순도를 가지고 있다.

[0105] 이에 대해, 비교예인 시료 31 및 32 에 있어서의 종래의 졸겔막에서는 기술적으로 저온 성막할 수 있게 하기 위해서 다량의 알칼리 금속이 함유되어 있기 때문에, 순도가 85% 정도로서 98% 이상에는 미치지 않는다. 비교예인 시료 33 및 34 에 있어서의 용사막은 99% 의 순도이고, 비교예인 시료 35 ~ 37 에 있어서의 CVD 막에 관해서는 95% 의 순도로 되어 있다.

[0106] (에칭 속도)

[0107] 평행 평판형 RIE 에칭 장치의 챔버 내에 6 인치의 실리콘 웨이퍼를 설치한 데다가 경면 연마한 시험편을 설치하고, CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> 의 플라즈마에 의하여, 10 시간의 플라즈마 노출에 의한 부식 시험을 실시하였다. 그 때, 연마면의 일부를 폴리이미드 테이프 및 실리콘 웨이퍼로 마스크하고, 마스크가 있는 부분과 없는 부분의 단차를 촉침법에 의해 측정하여, 에칭 속도를 산출하였다.

[0108] 이번 실시예로서 사용하고 있는 세라믹스는 비교적 플라즈마에 대해 내성을 갖는 산화물이기 때문에 표면의 에칭량은 매우 적다.

[0109] 이에 반해, 비교예인 시료 31 ~ 34 에 관해서는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에서 동일한 에칭 속도이지만, 비교예인 시료 35 ~ 37 의 CVD 법으로 성막한 막에 관해서는 에칭 속도에 편차가 보인다.

[0110] (파티클 수)

[0111] 상기 플라즈마 시험 후의 실리콘 웨이퍼에 대해서는 파티클 카운터 (Tencor 제조 Surfscan6420) 를 사용하여 크기 0.5 미크론 이상의 입자수를 계측하였다.

[0112] 파티클 수는, 치밀하고 또한 평탄마인 졸겔막은 다른 성막 방법에 비해 양호한 결과가 얻어진다. 단, 본 발명의 실시예인 시료 19 ~ 23 에 대해서는 최표면이 용사막이기 때문에, 파티클 수는 비교예인 시료 33 및 34 와 동일하게 파티클은 증가되어 있다. 그러나, 용사막 표면에 졸겔막을 성막한 본 발명의 실시예인 시료 19 ~ 23 그리고 26 및 27 에 대해서는 졸겔 단체의 막에 비해 파티클 수는 증가되어 있지만, 용사막에만 비해 파

티를 수는 3 분의 1 정도로 감소되어 있다. 따라서, 졸겔막을 도포함으로써 파티클 경감 효과가 얻어진다.

[0113] (염소 가스 노출)

[0114] 전자 부품 제조 장치 중에서도 반도체 디바이스를 제작하는 장치 내에서는 각 프로세스에 있어서 부식 가스에 항상 노출되는 환경이 된다. 그래서, 각 실시예에 있어서의 막을 Cl<sub>2</sub> 가스에 노출시켜 그 부식 가스 내성을 평가하였다.

[0115] 평가 방법으로는 시료 설치용 셀에 시험편을 설치하고, Cl<sub>2</sub> 가스 100%, 0.3MPa 압력의 기류 중에서 24 시간의 가스 노출 시험을 실시하였다. 셀 내의 온도는 100°C로 하였다. 가스 노출 후의 표면 상태를 확인하고, 표면 부식의 유무 또는 박리의 유무를 평가 기준으로 하였다.

[0116] 졸겔막이 성막된 본 발명의 실시예인 시료 1 ~ 29에 대해서는, Cl<sub>2</sub> 가스 노출 후에도 박리되지 않고, 표면 상태에 있어서도 변화는 확인되지 않았다. 따라서, Cl<sub>2</sub> 가스 내성이 낮은 Al 금속 기재를 기재로서 사용한 경우라도, 치밀한 졸겔막이 성막됨으로써 기재의 부식을 막아, 플라즈마 처리 장치용 부재로서의 내구성, 신뢰성이 향상되어 있는 것이 확인되었다.

[0117] 이에 대해, 비교예인 시료 31 ~ 34의 종래의 졸겔막, 용사 단층막에 있어서는 막의 박리가 발생하였다. 이 원인으로서 막 자체의 기공이 많기 때문에 연속 기공을 통과한 Cl<sub>2</sub> 가스가 Al 금속 기재를 직접 부식시켰기 때문에 막이 박리된 것으로 생각된다.

[0118] 비교예인 시료 35 ~ 37의 CVD 막에 관해서는 막의 박리는 발생하지 않았지만, 막 표면의 변질이 확인되었다.

[0119] (복잡 형상에 대한 성막성)

[0120] 2 단 이상의 단차나 상자 형상의 내면 등 복잡한 복잡 형상, 작은 직경의 원통 내면 (예를 들어, 내경 5mm 정도의 가스 배관), 다공질체의 내부, 섬유상 필터의 내부에 대한 성막 여부를 판단하였다.

[0121] 실시예 1 ~ 18에 있어서, 2 단 이상의 단차나 상자 형상의 내면에 대해 용이하게 성막할 수 있었다. 본 발명의 실시예인 시료 19 ~ 29의 졸겔막과 용사막의 복합막의 성막성은 성막 대상면에 용사막이 성막할 수 있는지의 여부에 의존한다. 이 때문에, 본 평가에서는 평가 대상에서 제외하였다. 그러나, 일부 용사막을 포함하는 복잡한 형상에 대해 졸겔막을 전체 면에 성막하는 것은 가능하였다.

[0122] 이에 대해, 비교예의 경우, 종래의 졸겔막은 비교적 복잡한 형상에 대해 유연하게 성막하는 것이 가능하였으나, 각 (角)이나 날카로운 R 형상에 성막했을 경우에는 밀착성이 낮아 막 박리가 발생하였다. 용사막의 경우에는 용사 원료가 용융된 프레임을 직선적으로 조사할 수 있는 부위만의 성막이 되기 때문에, 이면이 생기는 기재에 대해 성막하는 것은 불가능하였다. CVD 막은 공급되는 원료 가스에 대해 성막하는 면이 완전히 노출되어 있지 않으면 성막되지 않고, 또 성막면에 있어서 평행면과 직각면의 양방이 존재하는 경우에 양자의 성막 레이트가 극단적으로 변화하기 때문에 균일한 성막은 불가능하였다.

[0123] 다음으로, 작은 직경의 원통 내면, 다공질체의 내부, 섬유상 필터의 내부에 대해서는 원료 용액 (졸)을 통액·건조 후에 소성을 실시하였다. 졸겔법을 사용함으로써, 종래 기술에서는 불가능하였던 상기 형상의 부재에 대해서도 성막할 수 있었다. 비교예에 나타낸 용사법, CVD 법에서는 원리적으로 전체면에 대한 성막은 불가능하였다. 또, 종래의 졸겔법을 사용한 경우에는 성막은 가능하였지만, 순도, 파티클의 관점에서 플라즈마 처리 장치용 부재에 대한 응용은 곤란하다.

[0124] (투과성, 투과율)

[0125] 본 발명의 실시예인 시료 10 ~ 13, 비교예인 시료 37에 관해서는 기재 자체가 투광성 나타내기 때문에, 파장 가시광 400 ~ 800nm에서의 투과율을 측정하였다. 측정에는 자기 분광 광도계 (히타치 제조 U-3500)를 사용하였다. 시료 10 ~ 12의 투과율의 결과를 각각 도 11 ~ 13에 나타낸다. 또, 비교예로서 CVD 막의 투과율을 도 14에 나타낸다.

[0126] 육안으로, 가시광 영역에서의 투과율이 80%를 하회하면 막이 흐리게 보이기 시작한다. 또, 투과율이 60%를 하회하면 명확하게 막이 탁하게 보인다. 따라서, 투광성이 요구되는 부재에 적용하는 경우에 양호한 투광성을 얻기 위해서는 80% 이상의 투과율이 필요해진다.

[0127] 종래 기술을 사용한 경우에는 막 두께가 증가함에 따라 투과율이 저하되는 것이 통상적이지만, 본 발명의 콜겔 막에 관해서는 도 11 ~ 13 에 나타내는 바와 같이 막두께  $1\mu\text{m}$  ~  $5\mu\text{m}$  이면, 가시광 영역에서 투과율의 감소는 대부분 발생하지 않는다. 또, 그 투과율은 전체 광장역에 있어서 90% 정도를 유지하고 있다. 기재인, 두께 4mm 의 석영의 투과율이 전체 광장역에 있어서 93% 정도인 것을 고려하면, 막만의 투과율로 계산하면 97 % 정도가 되는 것을 알 수 있다.

[0128] 이에 반해, CVD 막은 도 14 에 나타내는 바와 같이  $1\mu\text{m}$  의 시점에서 50 ~ 80% 정도로 투과율은 현저하게 저하된다. 또, 용사막, 종래의 콜겔막에 관해서는 기공을 많이 포함하는 점이나 막이 두껍기 때문에 투광성은 나타내지 않는다.

[0129] (종합 평가)

[0130] 본 발명의 실시예인 시료 1 ~ 18 의 콜겔 단층막 또는 용사막을 포함하지 않는 다층 복합막, 또 비교예인 시료 31 ~ 37 에 대해서는 예칭 레이트가 10nm/분 이하의 우수한 플라즈마 내식성을 나타내고, 발생 파티를 수가 50 개 이하인 저발진성을 나타내며, 또한 복잡 형상에 대한 시공이 가능한 막에 대해 종합 평가를 ○ 으로 하였다. 또, 본 발명의 실시예인 시료 19 ~ 29 의 용사막을 포함하는 콜겔막과의 복합막에 관해서는 용사막 단체와 비교하여 파티를 수, 염소 가스 노출 특성이 향상된 막에 대해 종합 평가를 ○ 으로 하였다.

### 산업상 이용 가능성

[0131] 본 발명은 반도체 소자나 액정 패널 등의 전자 부품 제조 장치에 한정되지 않고, 부식성 분위기를 수반하는 플라즈마 처리 등을 실시하는 장치 전반에 사용되는 부재와 그 제조 방법에 적용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0053] 도 1 은, 본 발명의 실시예 1 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프이고,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  막으로부터의 방출 수분량의 측정 데이터를 나타낸다.

[0054] 도 2 는, 본 발명의 실시예 1 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프이고, 각 승온 단계에서 방출된 수분량을 나타낸다.

[0055] 도 3 은, 본 발명의 실시예 1 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프이고, 소성 온도와 500°C 까지 승온했을 때에 방출되는 수분량의 관계를 나타낸다.

[0056] 도 4 는, 본 발명의 실시예 2 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0057] 도 5 는, 본 발명의 실시예 3 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0058] 도 6 은, 본 발명의 실시예 4 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0059] 도 7 은, 본 발명의 실시예 5 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0060] 도 8 은, 본 발명의 실시예 6 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0061] 도 9 는, 본 발명의 실시예 7 에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0062] 도 10 은, 본 발명에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 평가 결과를 비교예의 평가 결과와 함께 나타내는 표이다.

[0063] 도 11 은, 본 발명의 실시예에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프로, 실시예인 시료 10 의 광장 가시광 400 ~ 800nm 에서의 투과율을 나타낸다.

[0064] 도 12 는, 본 발명의 실시예에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프로, 실시예인 시료 11 의 광장 가시광 400 ~ 800nm 에서의 투과율을 나타낸다.

[0065] 도 13 은, 본 발명의 실시예에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프로, 실시예인 시료 12 의 광장 가시광 400 ~ 800nm 에서의 투과율을 나타낸다.

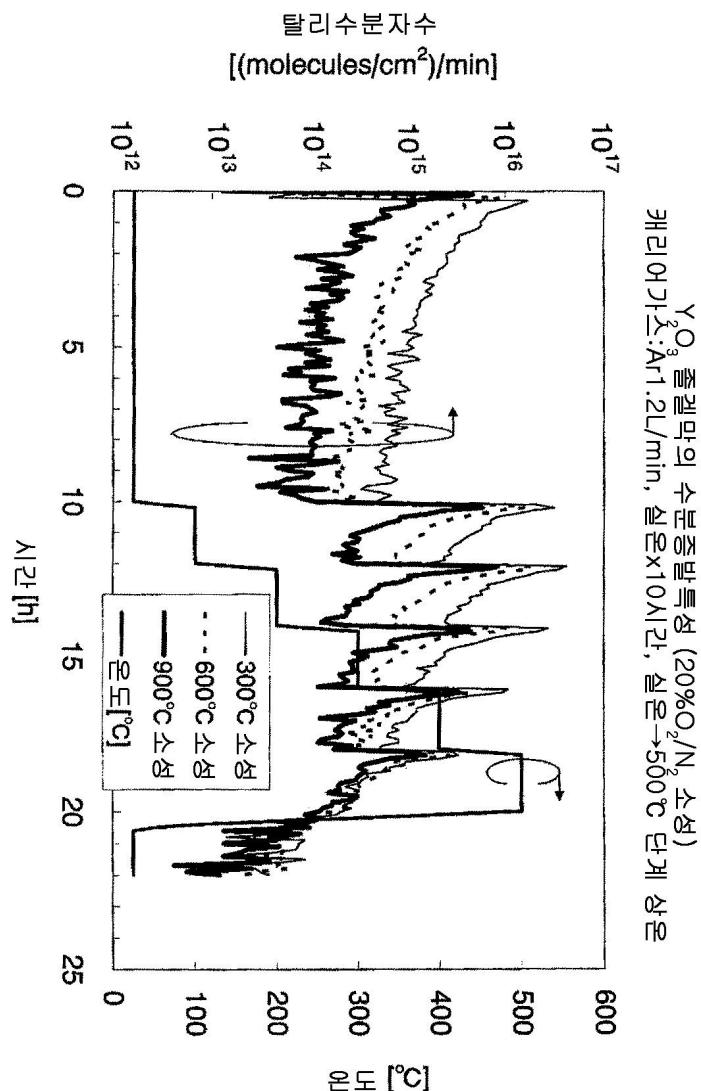
[0066] 도 14 는, 본 발명의 실시예에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 특성을 설명하기 위한 그래프로, 비교예인 시료 37 의 광장 가시광 400 ~ 800nm 에서의 투과율을 나타낸다.

[0067] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

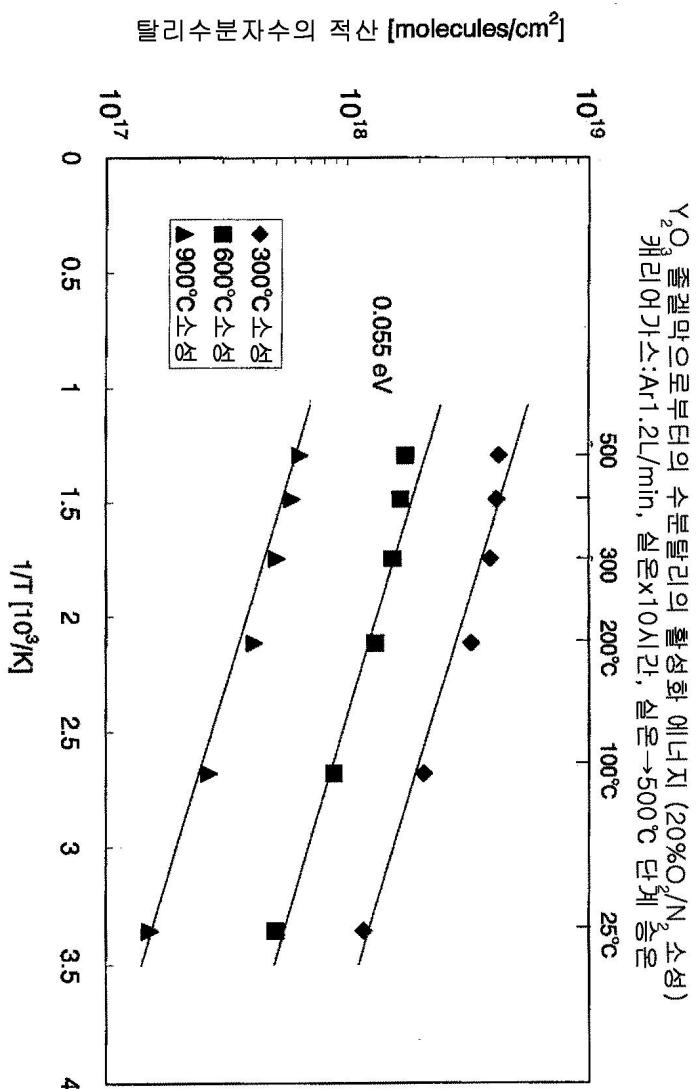
- [0068] 본 발명에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재는 졸겔법에 의해 형성된 순도 98% 이상이고, 플라즈마 내식성 및 부식 가스 내식성을 갖는 세라믹스막을 가지고 있다.
- [0069] 또, 본 발명에 의한 플라즈마 처리 장치용 부재의 제조 방법은, 기재 상에 순도 98% 이상이고, 플라즈마 내식성 및 부식 가스 내식성을 갖는 세라믹스막을 졸겔법에 의해 형성하는 공정을 갖는다.
- [0070] 즉, 본 발명에 있어서는 금속, 세라믹스, 유리의 일반적으로 구조재로서 사용되는 재료를 기재로 하고, 그 표면을 2 ~ 6 족 원소, 12 ~ 14 족 원소, 희토류 원소 중 하나 이상으로 형성되는 산화물, 또는 상기 원소 2 종 이상으로 형성되는 복합 산화물로 이루어지는 세라믹스막으로 코팅된 플라즈마 처리 장치용 부재이다. 본 수법에서는 졸겔법을 적용하고, 스프레이법, 딥법 등을 사용하여 기재에 도포하고, 250°C 이상의 산소 함유 분위기에서 열처리함으로써, 산화물 세라믹스를 얻을 수 있다.
- [0071] 스프레이법은 전용 설계, 최적화된 노즐의 사용이 추천되는데, 그 이외에도 일반적으로 시판되고 있는 에어 브러시, 분무기를 사용하여도 동일한 막을 얻을 수 있다. 딥법은 기재를 용액 중에 침지하고, 그 후 저속도(매분 10 ~ 50mm) 또한 일정 속도로 끌어 올림으로써 기재 표면에 균일한 졸막을 도포하는 방법이다.
- [0072] 열처리 조건으로는 250 ~ 1200°C 의 소성 온도에서 1 ~ 5 시간 오븐 또는 전기로를 사용하여 가열할 필요가 있다.
- [0073] 또, 250°C 라는 저온에서 98% ~ 99.99% 의 고순도 세라믹스 박막이 얻어지는 특징을 갖는다.
- [0074] 기재에 대한 직접 성막 이외에도, 용사막에 대한 표면 코트에 의한 복합화, 기재에 대한 졸겔막의 성막 후에 용사막을 도포하는 복합화, 그리고 양극 산화막, 불화막 등의 기재의 부동체 처리에 대한 성막에 의한 복합막으로서도 응용할 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에 있어서의 졸겔막의 입자 직경에 대해 전계 방사형 주사 전자 현미경 (霓虹 전자제, JEM-6700F)을 사용하여 관찰을 실시하였다. 그 결과, 막을 구성하는 입자 직경은 모두 50nm 이하인 것이 확인되었다. 종래의 성막법에서는 세라믹스막의 입자 직경이 100nm 이상이었던 것에 반해, 본 발명에서는 입자 직경 50nm으로 함으로써, 고순도 (98% 이상) 또한 250°C로부터의 저온 성막을 할 수 있게 되었다. 이것은 졸겔막의 입자 직경을 50nm 이하로 미립자화시킴으로써 소결 온도가 급격하게 저하되고, 250°C 정도에서 소결이 개시되기 때문이다. 비특히 문헌 1에 의하면 입자가 작아질수록 소결에 기여하는 입자 확산이나 체적 확산이 상대적으로 증가하고, 이 관계는 증기압이 높아 치밀화되기 어려운 물질을 소결할 때에 매우 매우 유효해지는 것과, 입경이 작아지면 단위 체적당 접촉점의 수가 많아지고, 물질 이동에 관계하는 원자의 발생 장소나 소멸 장소가 증가하여, 치밀화에 바람직한 상황이 되는 것이 기재되어 있다. 따라서, 처리 온도 700°C 미만과 같은 저온에도 불구하고, 졸겔법만으로 고순도를 달성할 수 있게 되었다.

도면

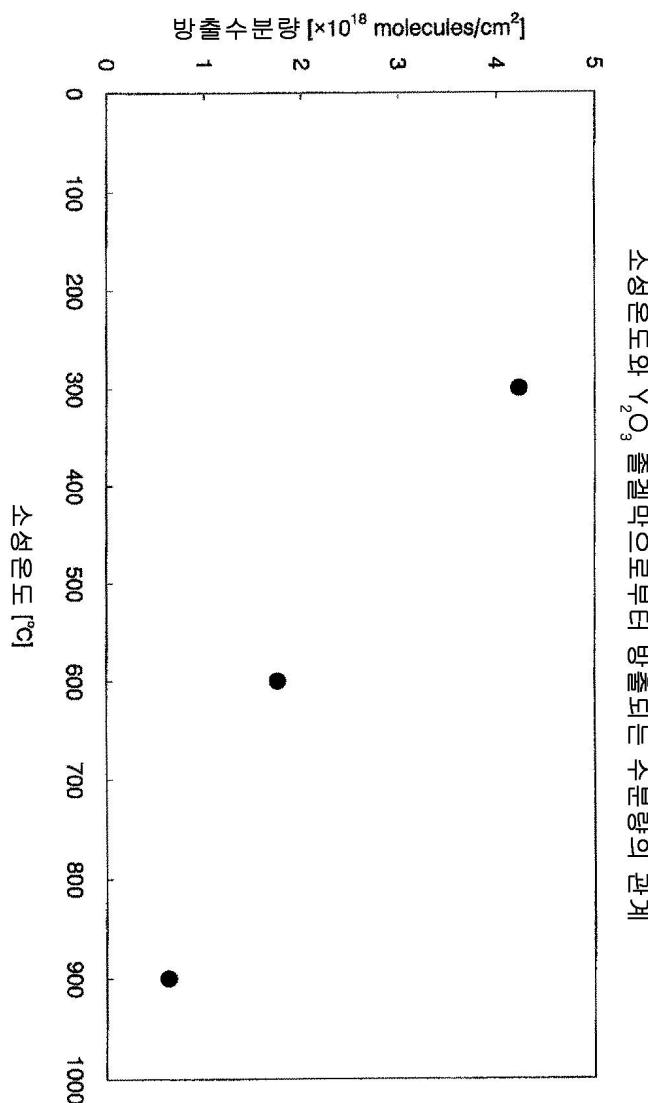
도면1



## 도면2

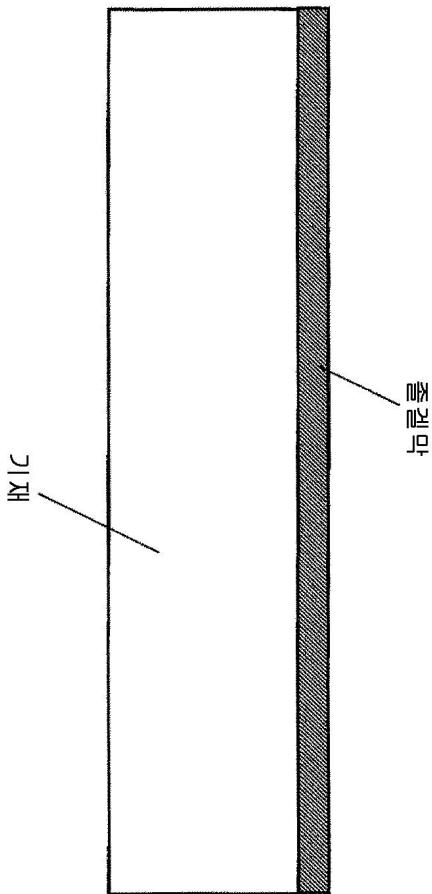


도면3

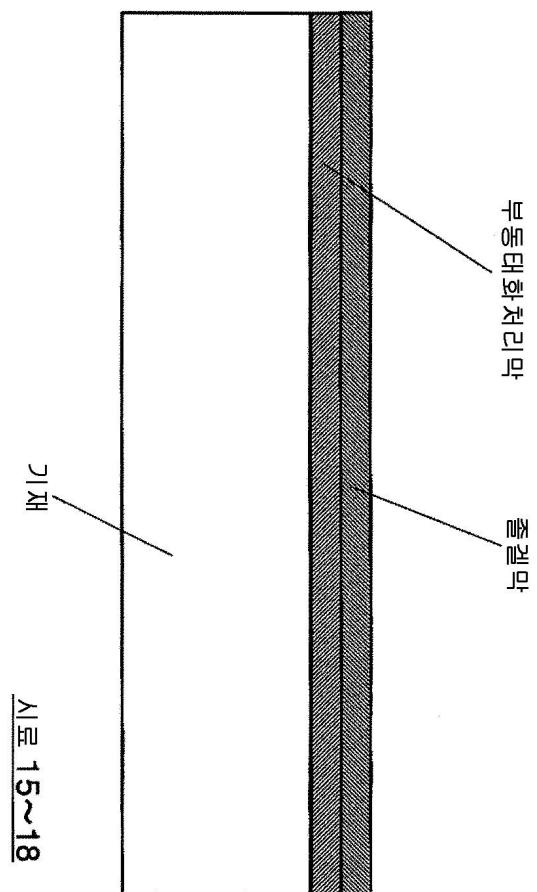


도면4

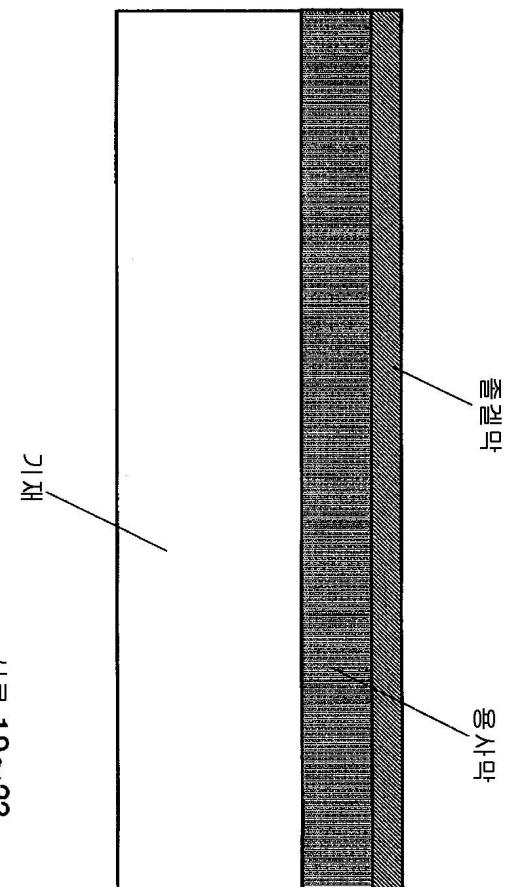
시트 1~14



도면5

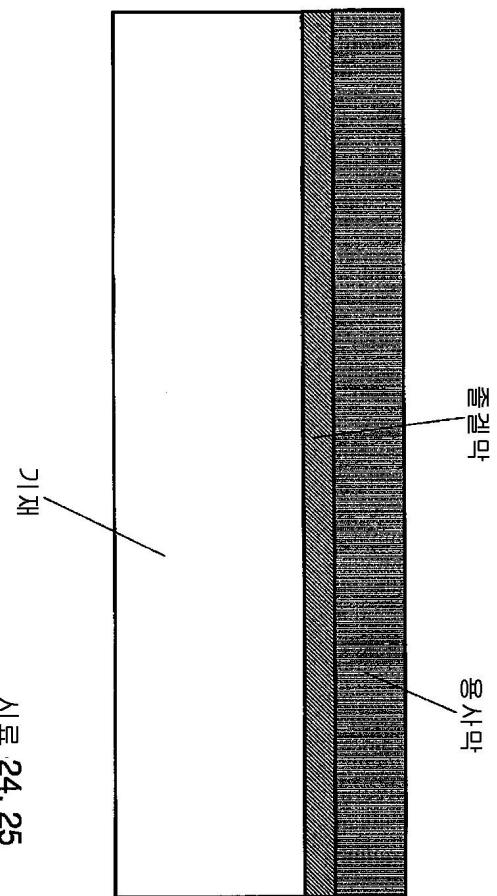


도면6



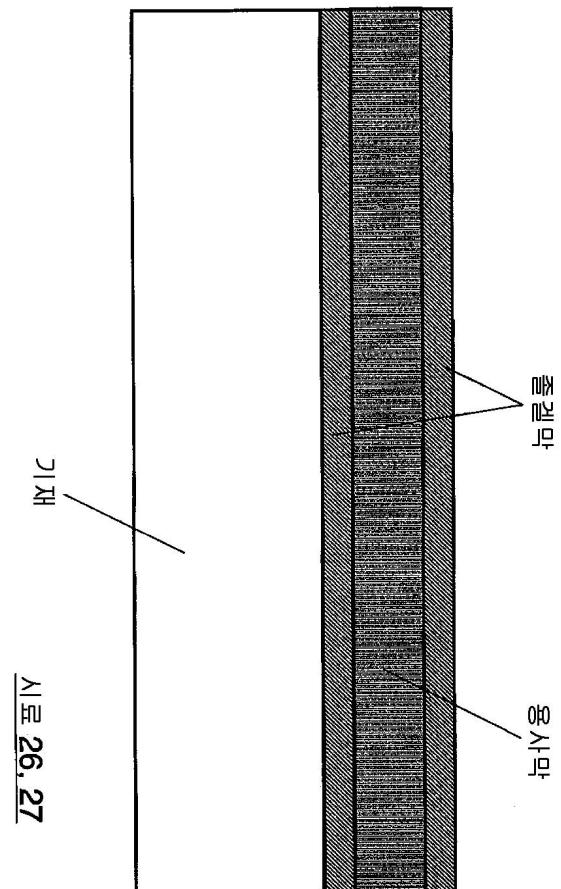
시료 19~23

도면7



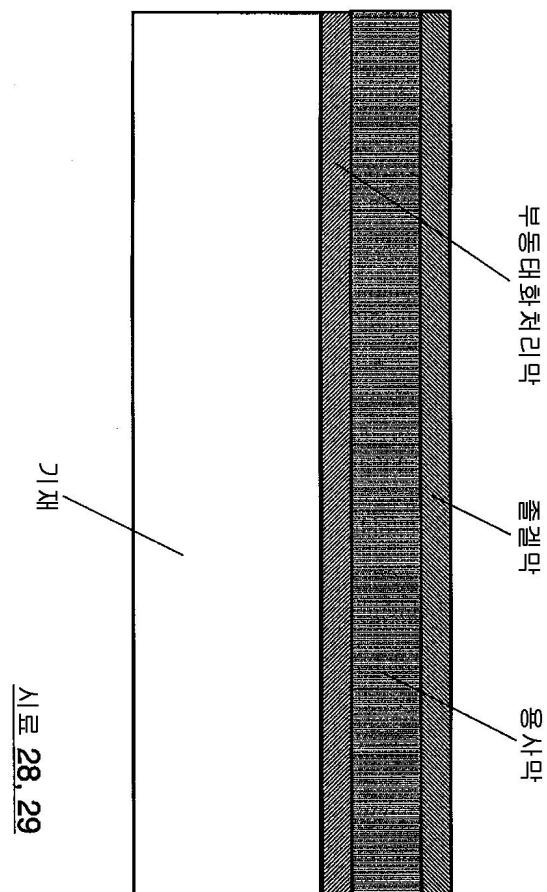
시료 24, 25

도면8



시료 26, 27

도면9

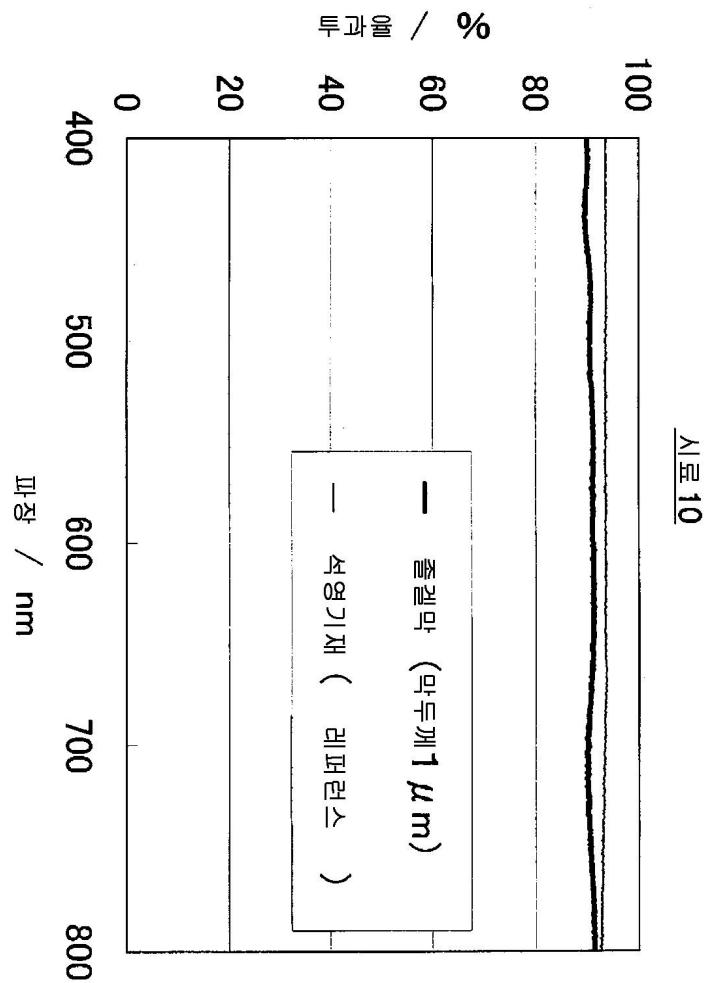


시료 28, 29

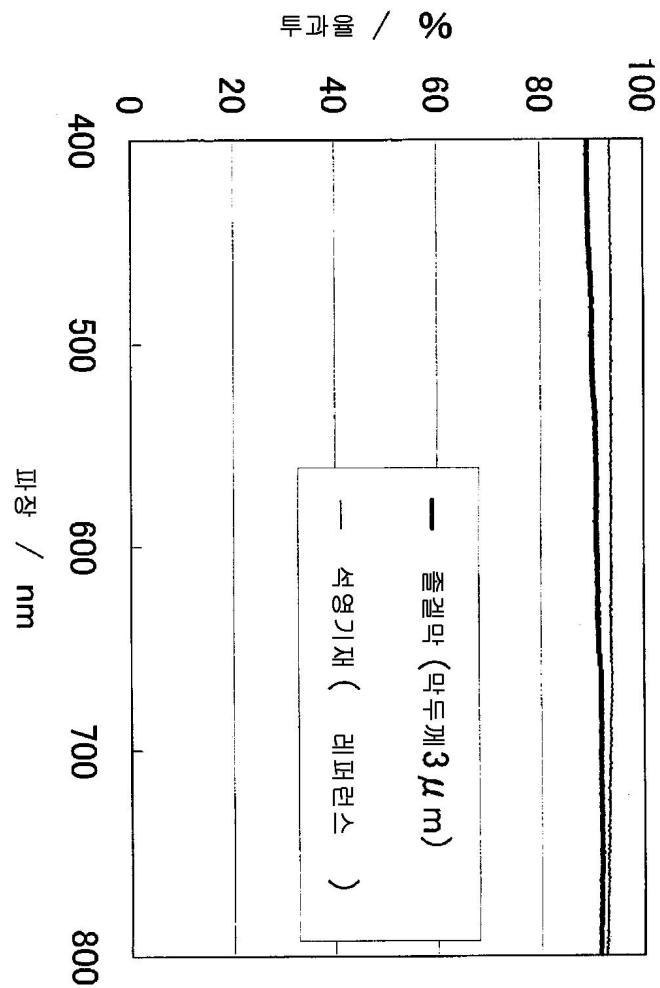
## 도면10

기재	만구성	성분온도 /°C	세리미스 막	마속도 %/min	마두께 /μm	예철속도 mm/min	파티클수/㎤	O2기소노출 대한 성모세 %/%	특집형상에 대한 성모세 %/%	마투과율※ %	종합평가
시로 1	A1금속	줄기	300	>203	>99	1	4	31	○	○	-
시로 2	A1금속	줄기	400	>203	>99	1	2	22	○	○	○
시로 3	A1금속	줄기	400	A1203	>99	1	7	37	○	○	○
시로 4	A1금속	줄기	400	A1203	>99	1	5	18	○	○	○
시로 5	A1금속	줄기	400	MgO	>99	1	6	22	○	○	○
시로 6	A1203	줄기	600	>203	>99	1	4	26	○	○	○
시로 7	A1203	줄기	800	>203	>99	1	4	17	○	○	○
시로 8	A1203	줄기	1000	>203	>99	1	2	12	○	○	○
시로 9	A1203	줄기	1200	>203	>99	1	1	14	○	○	-
시로 10	석영	줄기	500	>203	>99	1	3	23	○	○	90%
시로 11	석영	줄기	500	>203	>99	3	5	19	○	○	90%
시로 12	석영	줄기	500	>203	>99	5	4	21	○	○	90%
시로 13	석영	줄기	800	>203	>99	1	2	18	○	○	90%
시로 14	SUS	줄기	500	>203	>99	1	2	19	○	○	○
시로 15	SUS	C203부동기/줄기	400	>203	>99	1	3	20	○	○	○
시로 16	A1금속	금속신화/줄기	300	>203	>99	1	3	28	○	○	○
시로 17	A1금속	금속신화/줄기	300	A1203	>99	1	8	38	○	○	○
시로 18	A1금속	줄기/A1203용사	300	>203	>99	1	5	27	○	○	○
시로 19	A1금속	줄기/A1203용사	300	>203	>99	1	7	131	○	○	○
시로 20	A1금속	줄기/A1203용사	300	A1203	-	1	9	123	○	○	○
시로 21	A1금속	줄기/A1203용사	400	>203	-	1	7	127	○	○	○
시로 22	A1금속	줄기/A1203용사	300	>203	-	1	8	18	○	○	○
시로 23	A1금속	줄기/SUS/A1203용사	300	>203	-	1	6	125	○	○	○
시로 24	A1금속	Y203용사/줄기	300	>203	>99	1	6	41	○	○	○
시로 25	A1금속	Y203용사/줄기	300	A1203	>99	1	9	46	○	○	-
시로 26	A1금속	줄기/Y203용사/줄기	300	>203	>99	1	4	47	○	○	-
시로 27	A1금속	줄기/A1203용사/줄기	300	>203	>99	1	7	54	○	○	-
시로 28	A1금속	양극신화/Y203용사/줄기	300	>203	>99	1	5	39	○	○	-
시로 29	A1금속	양극신화/A1203용사/줄기	300	>203	>99	1	9	47	○	○	-
시로 31	A1금속	줄기	300	>203	85	100	12	95	△	△	-
시로 32	A1금속	줄기	300	A1203	85	100	15	92	박리	△	-
시로 33	A1금속	줄기	-	>203	85	200	5	127	박리	△	-
시로 34	A1금속	줄기	-	A1203	85	200	9	148	박리	×	-
시로 35	A1203	CVD	-	>203	85	1	7	68	표면변형	×	-
시로 36	A1203	CVD	-	A1203	95	1	18	81	표면변형	×	-
시로 37	석영	CVD	-	-	>203	95	1	8	75	표면변형	×
※ 1. 구조상 용사부과의 복합화가 필요한 경우에는 복합형상에 대한 성모세는 풀무로 한다. ※ 2. 출발밀을 하자로 허용률 경우 최고밀은 용사부과에 Ci, 기수소-노의 절교면으로 출발 경기로 한다. ※ 3. 투광성을 나타내는 기재에 관해서는, 막의 투과율을 측정(400mm~800mm의 가시광 영역을 연속적으로 측정)											

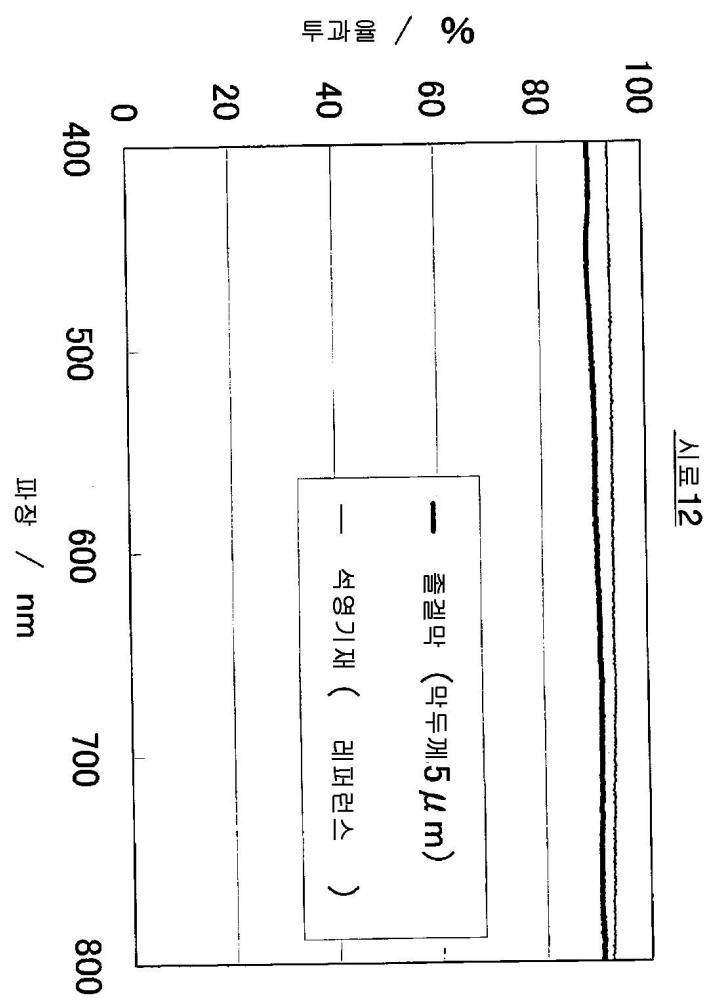
도면11



도면12



도면13



도면14

