



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월24일
(11) 등록번호 10-1476603
(24) 등록일자 2014년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 24/04 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0006147
(22) 출원일자 2014년01월17일
심사청구일자 2014년01월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003208901 A
JP2012243629 A

(73) 특허권자
아이원스 주식회사
경기도 화성시 동탄지성로412번길 30-5 (반월동)
(72) 발명자
이문기
경기 수원시 권선구 권선동 동수원로145번길 73,
309-802 (권선동 수원아이파크)
김병기
경기도 수원시 권선구 덕영대로1323번길 26-31(대
림아파트 222/103)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 여경숙

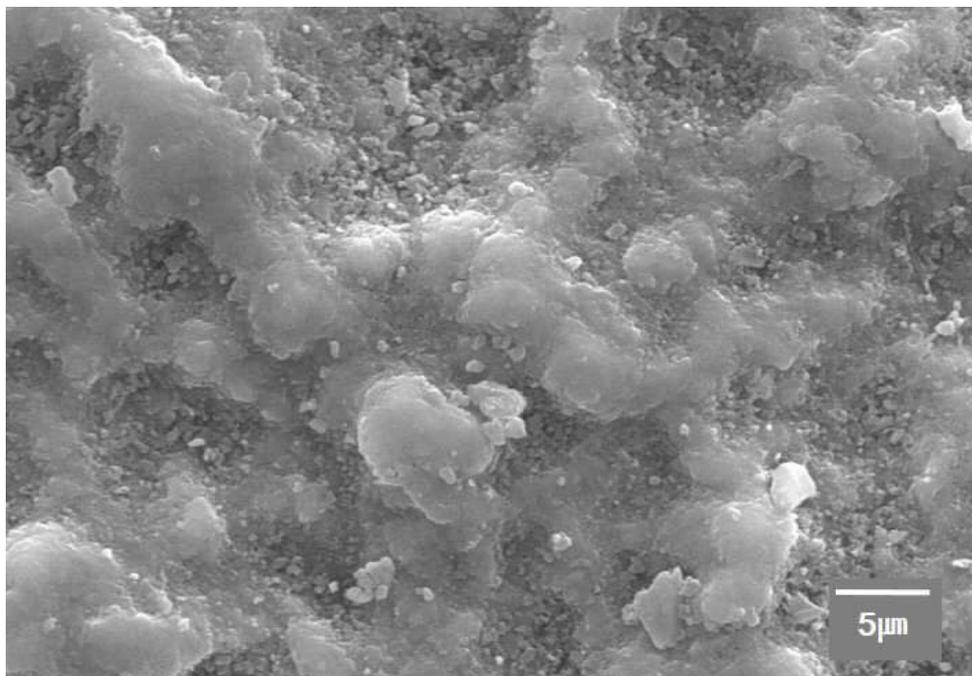
(54) 발명의 명칭 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막에 관한 것으로, 해결하고자 하는 기술적 과제는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공하는데 있다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도9b



이를 위해 본 발명은 분말 공급부로부터 분말 제1입경 범위를 갖는 다수의 세라믹 분말을 공급받고, 이송 가스를 이용하여 상기 세라믹 분말을 이송하는 단계; 및 상기 이송된 세라믹 분말을 공정 챔버 내의 기재에 100 내지 500 m/s의 속도로 충돌 및 파쇄시켜, 피막 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1세라믹 입자와, 상기 피막 제1입경 범위보다 큰 피막 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2세라믹 입자가 혼합된 세라믹 피막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1세라믹 입자의 피막 제1입경 범위는 1 nm 내지 900 nm이며, 상기 제2세라믹 입자의 피막 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 μ m인 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 개시한다.

(72) 발명자

박재혁

경기 화성시 동탄면 동탄문화센터로 38, 417동
2101호

김대근

경기도 부천시 원미구 상일로 71 (반달마을
1836/501)

이명노

경기도 안성시 서운로 791-9(동광아파트 108/904)

특허청구의 범위

청구항 1

분말 공급부로부터 분말 제1입경 범위를 갖는 다수의 세라믹 분말을 공급받고, 이송 가스를 이용하여 상기 세라믹 분말을 이송하는 단계; 및

상기 이송된 세라믹 분말을 공정 챔버 내의 기재에 100 내지 500 m/s의 속도로 충돌 및 파쇄시켜, 피막 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1세라믹 입자와, 상기 피막 제1입경 범위보다 큰 피막 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2세라믹 입자가 혼합된 세라믹 피막을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제1세라믹 입자의 피막 제1입경 범위는 1 nm 내지 900 nm이며,

상기 제2세라믹 입자의 피막 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹 분말의 분말 제1입경 범위는 0.1 μm 내지 25 μm 인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 세라믹 분말은 분말 제2입경 범위를 더 포함하고,

상기 세라믹 분말의 분말 제2입경 범위는 15 μm 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제1세라믹 입자의 개수가 상기 제2세라믹 입자의 개수보다 많은 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹 피막을 형성하는 단계는 상기 이송 가스 또는 상기 기재가 0 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 유지됨을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹 분말은 취성 재료인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법.

청구항 7

제1입경 범위를 갖는 다수의 제1세라믹 입자; 및

상기 제1입경 범위보다 큰 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2세라믹 입자를 포함하고,

상기 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자가 혼합된 체로 기재에 코팅되어 세라믹 피막을 형성하며,

상기 세라믹 피막의 기공률은 0.01 % 내지 1.0 %인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제1세라믹 입자의 제1입경 범위는 1 nm 내지 900 nm이고,

상기 제2세라믹 입자의 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 제1세라믹 입자의 개수가 상기 제2세라믹 입자의 개수보다 많은 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 제1,2세라믹 입자는 취성 재료인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 기재는 플라즈마 환경에 노출되는 부품인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 부품은 반도체 또는 디스플레이 제조용 공정 챔버의 내부 부품인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 14

제 13 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 shield), 어퍼 라이너(upper liner), 배출 플레이트(exhaust plate), 엣지링(edge ring) 및 마스크 프레임(mask frame) 중에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 제1,2세라믹 입자는 이트륨 계열 산화물, 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계열 화합물, B_4C , ZrO_2 및 Al_2O_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막.

청구항 16

제 7 항에 있어서,

상기 제1세라믹 입자와 상기 제2세라믹 입자의 단면적 비율은 9:1 내지 5:5인 것을 특징으로 하는 플라즈마 저

항성이 향상된 세라믹 피막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명의 일 실시예는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 및/또는 디스플레이 제조 공정에서 매우 높은 식각율과 정교한 선폭을 위해, Cl계 또는 F계의 높은 부식성을 가진 가스가 사용되고 있다. 이러한 혹독한 환경 속에서 사용되는 제조 공정 장비는 가동 시간의 연장 및 이점과 사용 기간의 연장을 위해 금속 가공물 표면에 플라즈마 저항성이 우수한 이트륨(Yttrium) 계열의 세라믹 산화물이 증착(deposition)되고 있다.

[0003] 상기 이트륨 계열의 산화물은 상기 부식성 가스와 반응하여 세라믹 피막의 표면에 이트륨 플루오라이드(Yttrium Fluoride : YF)의 불용체층이 형성되도록 하고, 표면에 전체적으로 형성된 YF층의 높은 결합력으로 인해 부식성 가스로부터 이트륨 산화물의 식각 반응이 억제된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국등록특허번호 10-1249951(2013.03.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 실시예는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공한다.

[0006] 본 발명의 일 실시예는 기공률(공극률)이 상대적으로 낮고, 표면 마이크로 크랙(surface micro crack) 현상이 없으며, 세라믹 분말 제어가 용이한 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예는 경도, 접합 강도 및 내전압 특성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법은 분말 공급부로부터 분말 제1입경 범위를 갖는 다수의 세라믹 분말을 공급받고, 이송 가스를 이용하여 상기 세라믹 분말을 이송하는 단계; 및 상기 이송된 세라믹 분말을 공정 챔버 내의 기재에 100 내지 500 m/s의 속도로 충돌 및 파쇄시켜, 피막 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1세라믹 입자와, 상기 피막 제1입경 범위보다 큰 피막 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2세라믹 입자가 혼합된 세라믹 피막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1세라믹 입자의 피막 제1입경 범위는 1 nm 내지 900 nm이며, 상기 제2세라믹 입자의 피막 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 μm이다.

[0009] 상기 세라믹 분말의 분말 제1입경 범위는 0.1 μm 내지 25 μm일 수 있다.

[0010] 상기 세라믹 분말은 분말 제2입경 범위를 더 포함하고, 상기 세라믹 분말의 분말 제2입경 범위는 15 μm 내지 50 μm일 수 있다.

[0011] 상기 제1세라믹 입자의 개수가 상기 제2세라믹 입자의 개수보다 많을 수 있다.

[0012] 상기 세라믹 피막을 형성하는 단계는 상기 이송 가스 또는 상기 기재가 0 °C 내지 1000 °C의 온도로 유지될 수 있다.

- [0013] 상기 세라믹 분말은 취성 재료일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막은 제1입경 범위를 갖는 다수의 제1세라믹 입자; 및 상기 제1입경 범위보다 큰 제2입경 범위를 갖는 다수의 제2세라믹 입자를 포함하고, 상기 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자가 혼합된 채로 기체에 코팅되어 세라믹 피막을 형성하며, 상기 세라믹 피막의 기공률은 0.01 % 내지 1.0 %이다.
- [0015] 상기 제1세라믹 입자의 제1입경 범위는 1 nm 내지 900 nm이고, 상기 제2세라믹 입자의 제2입경 범위는 900 nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0016] 상기 제1세라믹 입자의 개수가 상기 제2세라믹 입자의 개수보다 많을 수 있다.
- [0018] 상기 제1,2세라믹 입자는 취성 재료일 수 있다.
- [0019] 상기 기체는 플라즈마 환경에 노출되는 부품일 수 있다. 상기 부품은 반도체 또는 디스플레이 제조용 공정 챔버의 내부 부품일 수 있다. 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), 실드(shield), 콜드 패드(cold pad), 소스 헤드(source head), 아우터 라이너(outer liner), 디포지션 실드(deposition shield), 어퍼 라이너(upper liner), 배출 플레이트(exhaust plate), 엣지 링(edge ring) 및 마스크 프레임(mask frame) 중에서 어느 하나일 수 있다.
- [0020] 상기 제1,2세라믹 입자는 이트륨 계열 산화물, 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄, $Y_2O_3-Al_2O_3$ 계열 화합물, B_4C , ZrO_2 및 Al_2O_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있다.
- [0021] 상기 제1세라믹 입자와 상기 제2세라믹 입자의 단면적 비율은 9:1 내지 5:5일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 실시예는 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예는 기공률(공극률)이 상대적으로 낮고, 표면 마이크로 크랙 현상이 없으며, 세라믹 분말 제거가 용이한 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예는 경도, 접합 강도 및 내전압 특성이 향상된 세라믹 피막의 형성 방법 및 이에 따른 세라믹 피막을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막 형성을 위한 장치를 도시한 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막 형성 방법을 도시한 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분말의 입경 분포를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 단면을 도시한 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 피막을 이루는 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자의 입경 분포를 도시한 그래프이다.
- 도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Y_2O_3 로 형성된 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 전자 현미경 단면 사진을 도시한 것이다.
- 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Al_2O_3 로 형성된 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 전자 현미경 단면 사진을 도시한 것이다.
- 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화인회석[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]으로 형성된 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 전자 현미경 단면 사진을 도시한 것이다.
- 도 9a는 종래 기술에 따른 세라믹 피막의 표면 전자 현미경 사진을 도시한 것이고, 도 9b는 본 발명에 따른 세

라믹 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0029] 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 제1세라믹 입자, 층, 부품, 영역 또는 부분은 본 발명의 가르침으로부터 벗어나지 않고서도 제2세라믹 입자, 층, 부품, 영역 또는 부분을 지칭할 수도 있다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막 형성을 위한 장치를 도시한 개략도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막 형성 방법을 도시한 순서도이다.
- [0031] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 세라믹 피막 형성 장치(200)는 이송 가스 공급부(210), 세라믹 분말(ceramic powder)을 보관 및 공급하는 분말 공급부(220), 분말 공급부(220)로부터 세라믹 분말을 이송 가스를 이용하여 고속으로 이송하는 이송관(222), 이송관(222)으로부터의 세라믹 분말을 기재(231)에 코팅/적층 또는 스프레이하는 노즐(232), 노즐(232)로부터의 세라믹 분말이 기재(231)의 표면에 충돌 및 파쇄되도록 함으로써, 일정 두께의 세라믹 피막(ceramic coating layer)이 형성되도록 하는 공정 챔버(230)를 포함한다.
- [0032] 도 1 및 도 2를 함께 참조하여, 본 발명에 따른 세라믹 피막 형성 방법을 설명한다.
- [0033] 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.
- [0034] 분말 공급부(220)는 다량의 세라믹 분말을 보관 및 공급하는데, 이러한 세라믹 분말은 입경 범위가 대략 0.1 μm 내지 50 μm일 수 있다. 일례로, 세라믹 분말은 제1입경 범위 및 제1최빈수(mode)를 가지며 정규 분포 특성을 가질 수 있다.
- [0035] 세라믹 분말의 입경 범위가 대략 0.1 μm보다 작을 경우 세라믹 분말의 보관 및 공급이 어려울 뿐만 아니라, 세라믹 분말 보관 및 공급 중 응집 현상으로 인해, 분말의 분사, 충돌, 파쇄 및/또는 분쇄 시 0.1 μm보다 작은 입자들이 묻쳐져 있는 형태인 압분체(壓粉體)가 형성되기 쉬울 뿐만 아니라 대면적의 세라믹 피막 형성도 어려운 단점이 있다.
- [0036] 또한, 세라믹 분말의 입경 범위가 대략 50 μm보다 클 경우, 세라믹 분말의 분사, 충돌, 파쇄 및/또는 분쇄 시 기판을 깎아 내는 샌드블라스팅(sand blasting) 현상이 발생하기 쉬울 뿐만 아니라, 일부 형성된 세라믹 피막 내의 입자 입경이 상대적으로 크게 형성되어, 세라믹 피막 구조가 불안정해지고 또한 세라믹 피막 내부 또는 표면의 기공률이 커져서 소재 본연의 특성을 발휘하지 못할 수 있다.
- [0037] 세라믹 분말의 입경 범위가 대략 0.1 μm 내지 50 μm 일 경우, 기공률(공극률)이 상대적으로 작고, 표면 마이크

로 크랙 현상이 없으며, 세라믹 분말 제어가 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 세라믹 피막을 얻을 수 있다. 또한, 세라믹 분말의 입경 범위가 대략 0.1 μm 내지 50 μm 일 경우, 세라믹 피막의 적층 속도가 상대적으로 높고, 반투명하며, 소재 특성 구현이 용이한 복합 피막 입자 입경을 갖는 세라믹 피막을 얻을 수 있다.

- [0038] 이러한 세라믹 분말은 취성 재료일 수 있다. 취성 재료는 잘 깨지며 늘어나지 않는 재료를 의미한다.
- [0039] 취성 재료 세라믹 분말은 이트륨 계열 산화물, 불화물, 질화물, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계열 화합물(YAG, YAP, YAM), B_4C , ZrO_2 , 알루미늄(Al_2O_3) 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0040] 구체적으로, 취성 재료 세라믹 분말은 이트리아(Y_2O_3), YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), 희토류 계열(Y 및 Sc을 포함하여 원자번호 57부터 71까지의 원소 계열) 산화물, 알루미늄(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.
- [0041] 좀더 구체적으로, 취성 재료 세라믹 분말은 수산화인회석, 인산칼슘, 바이오 글래스, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), 알루미늄, 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), 티탄산 바륨(BaTiO_3), 니켈 망가네이트(NiMn_2O_4), 포타슘 소듐 니오베이트(KNaNbO_3), 비스무스 포타슘 티타네이트(BiKTI_3), 비스무스 소듐 티타네이트(BiNaNbO_3), CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 , MnxCox-xO_4 (여기서, x는 3 이하의 양의 실수), 비스무스 페라이트(BiFeO_3), 비스무스 징크 니오베이트($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$), 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 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0042] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분말의 입경 분포를 도시한 그래프이며, 이를 이용하여 세라믹 분말의 특성을 좀더 자세하게 설명한다. 도 3에서 X축은 세라믹 분말 입경(μm)을 의미하고, 또한 로그 스케일(log scale)로 표시되어 있으며, Y축은 분말 입경(μm)의 개수(ea) 또는 분말 입경(μm)의 비율(%)을 의미한다.
- [0043] 세라믹 분말(ceramic powder)의 입경(입도) 분석은 레이저 회절 기술을 이용하여 수행하는데, 이와 같이 세라믹 분말의 크기를 측정하는 장비의 일례로서 Beckman Coulter사의 LS 13 320과 같은 분석 장비가 있다.
- [0044] 구체적으로, 세라믹 분말의 입경(입도) 분석 방법을 설명하면, 물과 같은 용매에 세라믹 분말을 넣어 대략 10%의 농도를 갖는 현탁액으로 희석하여 슬러리(Slurry)를 만든다. 그런 후, 이러한 슬러리를 초음파나 회전자를 이용하여 세라믹 분말이 균일하게 분산되도록 한다. 그런 후, 이와 같이 분산된 슬러리 상태의 세라믹 분말을 순환시키며 레이저 빔을 상기 분산된 슬러리 상태의 세라믹 분말에 입사시키고, 이때 세라믹 분말을 통과하여 산란되는 레이저 빔의 세기를 측정해서 세라믹 분말의 입경을 측정한다. 이러한 분석 장비에 의한 세라믹 분말의 분석 범위는 모델마다 약간 상이하기는 하나 대체로 대략 0.017 μm 내지 2,000 μm 이다.
- [0045] 도 3에 도시된 바와 같이, 세라믹 분말은 제1입경 범위 및 제1최빈수를 가질 수 있다. 좀더 구체적으로, 세라믹 분말의 제1입경 범위는 대략 0.1 μm 내지 25 μm 이고, 세라믹 분말의 제1최빈수는 대략 1 μm 내지 10 μm 의 사이에 있을 수 있다.
- [0046] 더욱이, 세라믹 분말은 제2입경 범위 및 제2최빈수를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 세라믹 분말의 제2입경 범위는 대략 15 μm 내지 50 μm , 바람직하기로 대략 25 μm 내지 50 μm 이고, 세라믹 분말의 제2최빈수는 20 μm 내지 40 μm , 바람직하기로 대략 30 μm 내지 35 μm 의 사이에 있을 수 있다.
- [0047] 여기서, 일례로 세라믹 분말의 제1최빈수가 차지하는 최대 개수는 대략 5개(또는 5%)보다 작고, 세라믹 분말의

제2최빈수가 차지하는 최대 개수는 대략 0.5개(또는 0.5 %)보다 작을 수 있다.

- [0048] 실질적으로, 세라믹 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 세라믹 피막을 얻기 어려운 문제가 있다. 더불어, 세라믹 분말이 상술한 범위를 벗어날 경우, 아래에 설명할 특정한 정도, 접합 강도 및 내전압을 갖는 세라믹 피막을 얻기 어려운 문제가 있다.
- [0049] 일례로, 대략 0.1 μm 보다 작은 입경 범위의 세라믹 분말만을 이용하여 세라믹 피막을 형성할 경우, 분말 자체의 입경 범위가 작으므로써, 전반적으로 세라믹 피막의 투광성이 우수하고 기공률이 작으나, 세라믹 피막 형성 속도가 상대적으로 느리고 세라믹 분말이 응집되어 세라믹 분말의 제어가 어려운 문제가 있다.
- [0050] 다른 예로, 대략 50 μm 보다 큰 입경 범위의 세라믹 분말을 이용하여 세라믹 피막을 형성할 경우, 분말 자체의 입경 범위가 크므로써, 전반적으로 세라믹 피막의 적층 속도가 빠르나 세라믹 피막의 기공률이 높고, 따라서 표면 마이크로 크랙 현상으로 세라믹 피막 구조가 불안정해지는 문제가 있다.
- [0051] 실질적으로, 대략 50 μm 보다 큰 입경 범위의 세라믹 분말을 이용하여 반도체 공정에 적용되는 내플라즈마성 이트륨 옥사이드의 세라믹 피막을 형성할 경우, 이트륨 옥사이드의 우수한 내플라즈마성에도 불구하고, 세라믹 피막 형성 공정 중 발생한 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 세라믹 피막으로부터 분리되어 오염 입자로 작용하는 문제가 있다.
- [0052] 한편, 세라믹 분말은 고속 이송에 유리한 대략 구형일 수 있으나, 이러한 형태로 본 발명이 한정되지 않으며, 세라믹 분말은 층상 구조, 침상 구조 또는 다각 구조도 가능하다.
- [0053] 더불어, 위에서는 1개의 입경 범위 및 1개의 최빈수, 또는 2개의 입경 범위 및 2개의 최빈수를 갖는 세라믹 분말을 예로 들었으나, 필요에 따라 3개 이상의 입경 범위 및 3개 이상의 최빈수를 갖는 세라믹 분말도 본 발명에 이용될 수 있다.
- [0054] 물론, 이러한 제2,3입경 범위 및 제2,3최빈수로 본 발명에 이용된 세라믹 분말을 한정하는 것은 아니며, 본 발명에 따른 세라믹 피막은 상술한 바와 같이 하나의 최빈수를 가지며, 입경 범위가 대략 0.1 μm 내지 50 μm 인 세라믹 분말에 의해 형성될 수도 있다. 이때, 최빈수는 대략 1 μm 내지 10 μm 의 사이에 있거나, 더욱 바람직하기로 대략 4 μm 내지 10 μm 의 사이에 있을 수 있다.
- [0055] 여기서, 본 발명에 따른 세라믹 분말은 본 출원인에 의한 등록특허번호 10-1075993호(등록일 2011년 10월 17일)에 개시된 방법으로 형성될 수 있으나, 이러한 방법으로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 다시, 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명에 따른 세라믹 피막 형성 방법을 계속 설명한다.
- [0057] 공정 챔버(230)는 세라믹 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 세라믹 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.
- [0058] 더불어, 공정 챔버(230)의 내부 온도 범위는 대략 0 $^{\circ}\text{C}$ 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 따라서 별도로 공정 챔버(230)의 내부 온도를 증가시키거나 감소시키기 위한 부재가 없어도 좋다. 즉, 이송 가스 또는/및 기체가 별도로 가열되지 않고, 0 $^{\circ}\text{C}$ 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 유지될 수 있다.
- [0059] 그러나, 경우에 따라 세라믹 피막의 증착 효율 및 치밀도 향상을 위해, 이송 가스 또는/및 기체가 대략 300 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 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 기체(231)가 가열될 수 있다. 이러한 이송 가스 또는/및 기체의 가열에 의해 세라믹 피막 형성 시 세라믹 분말에 가해지는 스트레스가 감소함으로써, 기공률이 작고 치밀한 세라믹 피막이 얻어진다. 여기서, 이송 가스 또는/및 기체가 대략 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도보다 높을 경우, 세라믹 분말이 용융되면서 급격한 상전이를 일으키고, 이에 따라 세라믹 피막의 기공률이 높아지고 세라믹 피막 내부 구조가 불안정해질 수 있다. 또한, 이송 가스 또는/및 기체가 대략 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도보다 작을 경우, 세라믹 분말에 가해지는 스트레스가 감소하지 않을 수 있다.

- [0060] 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 °C 내지 1000 °C 사이에서 조정될 수 있다.
- [0061] 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 세라믹 분말의 고속 이송이 어려울 수 있고, 압력 차이가 대략 2000배보다 클 경우 세라믹 분말에 의해 오히려 기재의 표면이 과도하게 식각될 수 있다.
- [0062] 이러한 공정 챔버(230)와 이송관(222)의 압력 차이에 따라, 분말 공급부(220)로부터의 세라믹 분말은 이송관(222)을 통해 분사하는 동시에, 고속으로 공정 챔버(230)에 전달된다.
- [0063] 또한, 공정 챔버(230) 내에는 이송관(222)에 연결된 노즐(232)이 구비되어, 대략 100 내지 500m/s의 속도로 세라믹 분말을 기재(231)에 충돌시킨다. 즉, 노즐(232)을 통한 세라믹 분말은 이송 중 얻은 운동 에너지와 고속 충돌 시 발생하는 충돌 에너지에 의해 파쇄 및/또는 분쇄되면서 기재(231)의 표면에 일정 두께의 세라믹 피막을 형성하게 된다.
- [0064] 여기서, 세라믹 분말은 아래에서 다시 상세하게 설명하겠지만 제1입경 범위 및 제1최빈수를 갖는 제1세라믹 입자(grain)와, 제2입경 범위 및 제2최빈수를 갖는 제2세라믹 입자(grain)로 분해되고, 이러한 제1,2세라믹 입자가 불규칙적으로 상호간 혼합된 채로 기재의 표면에 형성됨으로써, 기공률이 상대적으로 작은 치밀한 내부 구조를 갖는 세라믹 피막을 형성하게 된다.
- [0065] 다르게 설명하면, 분말 제1입경 범위 및 분말 제1최빈수를 가지며 정규 분포 특성을 갖는 세라믹 분말을 대략 100 내지 500m/s의 속도로 기재에 충돌시켜 파쇄 및 분쇄시키면, 피막 제1입경 범위 및 피막 제1최빈수를 갖는 피막 제1세라믹 입자와, 피막 제2입경 범위 및 피막 제2최빈수를 갖는 피막 제2세라믹 입자로 이루어진, 즉, 입자 개수에 있어 적어도 2개의 피크를 갖는, 다른 말로 복합 입자 입경을 갖는 세라믹 피막이 얻어진다. 이때, 제1세라믹 입자의 제1입경 범위는 제2세라믹 입자의 제2입경 범위보다 작으며, 제1세라믹 입자의 제1최빈수는 제2세라믹 입자의 제2최빈수보다 작음으로써, 마치 입경이 큰 자갈들 사이에 입경이 작은 모래들이 위치된 것과 같은 세라믹 피막 구조를 제공함으로써, 기공률이 극히 작으면서도 적층/코팅 속도는 빠른 세라믹 피막을 제공하게 된다. 이러한 세라믹 피막의 구조에 대해서는 아래에서 설명하기로 한다.
- [0066] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 단면을 도시한 개략도이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 피막을 이루는 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자의 입경 분포를 도시한 그래프이다. 도 5에서, X축은 입자 입경(nm)을 의미하고, Y축은 입자 입경(nm)의 개수(ea) 또는 비율(%)을 의미한다. 도 5에서, X축은 대략 10,000 nm까지 있으나, 설명의 편의상 생략하였다.
- [0067] 여기서, 세라믹 피막을 이루는 제1,2세라믹 입자의 입경(입도) 분석은 주사전자현미경[Scanning Electron Microscope, 예를 들면, SNE-4500M 분석 장비]으로 수행하였다. 좀더 구체적으로, 세라믹 입자의 입경 분석 방법을 설명하면, 우선 피막(코팅층 또는 성막)을 갖는 분석 시편을 절단하여 단면을 얻고, 이러한 단면을 연마하였다. 이어서, 세라믹 피막을 주사전자현미경으로 촬영하고, 촬영된 영상을 영상 처리 소프트웨어로 처리함으로써, 제1,2세라믹 입자의 입경을 분석하였다. 또한, 본 발명에서 대략 110 μm^2 의 세라믹 피막 단면적을 촬영하여, 제1,2세라믹 입자의 입경을 분석하였다. 더욱이, 본 발명에서 제1,2세라믹 입자의 입경은 대략 50 nm 내지 2200 nm의 범위를 갖는 제1,2세라믹 입자의 최장축 길이를 측정해서 개수를 산출하였지만, 실질적으로 10 μm 이내의 제2세라믹 입자가 관찰되기도 하였다.
- [0068] 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막(120)은 기재(110)의 표면에 제1입경을 갖는 다수의 제1세라믹 입자(121)와, 제1입경과 다른 제2입경을 가지며 제1세라믹 입자(121)의 사이에 개재된 다수의 제2세라믹 입자(122)를 포함한다. 즉, 본 발명에 따른 세라믹 피막(120)은 상대적으로 입경이 큰 제2세라믹 입자들(122)이 갖는 틈, 공간 또는 갭(gap)에 상대적으로 입경이 작은 제1세라믹 입자들(121)이 빽빽하게 채워진 형태를 한다.
- [0069] 좀더 구체적으로, 제1세라믹 입자(121)는 제1입경 범위 및 제1최빈수를 가지며, 제2세라믹 입자(122)는 제1입경 범위보다 큰 제2입경 범위 및 제1최빈수보다 큰 제2최빈수를 갖는다. 더불어, 이러한 제1세라믹 입자(121) 및

제2세라믹 입자(122)가 혼합된 채로 기재에 적층/코팅되어 기공률이 작고 치밀한 세라믹 피막(120)을 형성한다.

- [0070] 더욱 구체적으로, 제1세라믹 입자(121)의 제1입경 범위는 대략 1 nm 내지 900 nm이고, 제1세라믹 입자(121)의 제1최빈수는 대략 250 nm 내지 800 nm의 사이, 더욱 바람직하기로 대략 250 nm 내지 350 nm에 있을 수 있다. 그러나, 이러한 범위로 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 일례로 제1세라믹 입자(121)의 제1최빈수는 상술한 수치보다 약간 작거나 또는 약간 클 수 있다.
- [0071] 여기서, 제1세라믹 입자(121)의 제1최빈수(250 nm 내지 800 nm의 사이)를 중심으로 제1세라믹 입자(121)는 대략 200 nm 내지 900 nm에서 정규 분포와 유사한 특징을 가지나, 실질적으로 200 nm보다 작은 제1세라믹 입자(121)가 많다. 즉, 제1세라믹 입자(121)는 입경 범위가 작을수록 그 개수가 점차 많아진다. 그러나, 측정 및 분석 장비의 한계로 인해 200 nm보다 작은 영역의 제1세라믹 입자(121)가 갖는 개수 또는 최빈수는 본 발명에서 무시하기로 한다.
- [0072] 다만, 제1세라믹 입자(121)의 제1입경이 대략 1 nm 내지 200 nm보다 작다는 것은, 제1세라믹 입자(121)를 위한 세라믹 분말의 입경 역시 작다는 것이므로, 이 경우 세라믹 분말의 제어가 어려움을 의미하고, 제1세라믹 입자(121)의 제1입경이 대략 900 nm보다 크다는 것은 세라믹 피막(110)의 투광성이 저하되기 시작함을 의미한다.
- [0073] 또한, 제2세라믹 입자(122)의 제2입경 범위는 대략 900 nm 내지 10 μm , 바람직하기로 대략 900 nm 내지 3 μm 이고, 제2세라믹 입자의 제2최빈수는 대략 1.0 μm 내지 5.0 μm 의 사이, 바람직하기로 대략 1.0 μm 내지 1.2 μm 의 사이에 있을 수 있다. 그러나, 이러한 범위로 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 일례로 제2세라믹 입자의 제2최빈수는 상술한 수치보다 약간 작거나 또는 약간 클 수 있다.
- [0074] 다만, 제2세라믹 입자(122)의 제2입경이 대략 900 nm보다 작다는 것은 세라믹 피막의 적층 속도가 느려짐을 의미하고, 제2입경(122)이 대략 10 μm 보다 크다는 것은 세라믹 피막의 투광성이 저하되고, 또한 기공률이 증가하며 내부 구조가 불안정해짐을 의미한다.
- [0075] 위에서 세라믹 제2입자(122)의 제2입경 범위를 3 μm 로 한정된 이유는 분석 장비의 한계 때문이며, 본 발명을 한정하기 위함은 아니다.
- [0076] 더불어, 제1세라믹 입자는 제1세라믹 그레이인으로, 제2세라믹 입자는 제2세라믹 그레이인으로 지칭될 수 있고, 세라믹 분말은 세라믹 파우더로 지칭될 수도 있으나, 이러한 용어에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 한편, 제1최빈수의 최대 개수는 제2최빈수의 최대 개수에 비하여 대략 2배 내지 10배, 바람직하기로 2배 내지 5배 더 많을 수 있다.
- [0078] 좀더 구체적으로, 도 5에 도시된 바와 같이, 제1세라믹 입자의 제1최빈수의 최대 개수는 대략 300 nm에서 대략 40 개이고, 제2세라믹 입자의 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, 제1세라믹 입자와 제2세라믹 입자를 구분하는 크기는 대략 900 nm이고, 이때의 개수는 대략 2개 내지 3개였다. 다르게 설명하면, 제1세라믹 입자와 제2세라믹 입자를 구분하는 입경(크기)에서의 개수는 제2최빈수의 최대 개수 대비 대략 20~30 %정도이다.
- [0079] 더불어, 이러한 비율(제1최빈수의 최대 개수가 제2최빈수의 최대 개수에 비하여 대략 2배 내지 10배, 바람직하기로 2배 내지 5배)을 벗어날 경우, 예를 들어 제1최빈수의 최대 개수가 상술한 비율보다 많아질 경우 세라믹 피막의 투광성이 향상되어 소재 특성 구현에 유리하지만 세라믹 피막 적층 속도가 상대적으로 느려진다. 다른 예로 제1최빈수의 최대 개수가 상술한 비율보다 작아질 경우 세라믹 피막의 적층 속도는 빨라지나, 기공률이 증가하고, 이에 따라 표면 마이크로 크랙이 커져 세라믹 피막이 불안정해지는 문제가 있다.
- [0080] 상술한 형성 방법 및 이에 따라 형성된 세라믹 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 제1세라믹 입자(121)의 제1입경 범위 및 제1최빈수, 제2세라믹 입자(122)의 제2입경 범위 및 제2최빈수, 그리고 제1,2세라믹 입자(121,122)가 갖는 제1,2최빈수의 최대 개수(비율) 등에 의해 결정되는데, 상술한 수치 범위를 벗어날 경우 세라믹 피막의 적층 속도가 너무 느리거나 또는 기공률이 너무 커질 수 있다. 즉, 상술한 형성 방법 및 이에 따라 형성된 세라믹 피막(120)이 대략 0.01 % 내지 1.0 %의 기공률을 가질 때, 표면 마이크로 크랙이 작으며, 이에 따라 세라믹 피막의 미세 구조가 안정화된다.
- [0081] 여기서, 피막(120)의 기공률은 상술한 영상 처리 소프트웨어에 의해 측정되며, 이는 당업자에게 주지된 내용이

므로 이에 대한 상세 설명은 생략한다.

- [0082] 또한, 세라믹 피막(120)의 두께는 대략 1 μm 내지 100 μm 일 수 있다. 세라믹 피막(120)의 두께가 대략 1 μm 보다 작으면 기재(110)가 산업적으로 활용되기 어렵고, 세라믹 피막(120)의 두께가 대략 100 μm 보다 크면 광투과율이 현저히 작아질 수 있다.
- [0083] 또한, 세라믹 피막(120)의 광투과율은 대략 1 % 내지 99 %로 조절될 수 있으며, 이러한 세라믹 피막(120)의 광투과율은 세라믹 피막(120)의 전체 두께와, 상술한 바와 같은 제1,2세라믹 입자(121,122)의 제1,2입경 범위, 제1,2최빈수로 제어될 수 있다. 일례로, 세라믹 피막(120)의 두께가 동일하고, 제2최빈수의 최대 개수가 고정되었다고 가정할 경우, 광투과율은 제1,2세라믹 입자(121,122) 중 제1세라믹 입자의 제1최빈수의 최대 개수가 커질수록 커지고, 제1세라믹 입자의 제1최빈수의 최대 개수가 작아질수록 작아진다. 또한, 기공률은 세라믹 피막(120)의 두께와 관계없이, 제2최빈수의 최대 개수가 고정되었다고 가정할 경우, 제1,2세라믹 입자(121,122) 중 제1세라믹 입자의 제1최빈수의 최대 개수가 커질수록 작아지고, 제1세라믹 입자의 제1최빈수의 최대 개수가 작아질수록 커진다.
- [0084] 한편, 제1세라믹 입자(121)와 상기 제2세라믹 입자(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^2 일 수 있다. 제1세라믹 입자(121)와 상기 제2세라믹 입자(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 제1세라믹 입자(121)의 비율이 상대적으로 클 경우 세라믹 피막의 형성/적층 시간이 오래 걸리는 문제가 있고, 상술한 범위 외로 제1세라믹 입자(121)의 비율이 상대적으로 작을 경우 기공률이 커지는 문제가 있다. 반대로, 상술한 범위 외로 제2세라믹 입자(122)의 비율이 상대적으로 클 경우 세라믹 피막의 형성/적층 시간이 빠르나 기공률이 높아지는 문제가 있고, 상술한 범위 외로 제2세라믹 입자(122)의 비율이 상대적으로 작을 경우 세라믹 피막의 형성/적층 시간이 오래 걸린다.
- [0085] 한편, 제1세라믹 입자(121) 및 제2세라믹 입자(122)는 상술한 바와 유사하게 취성 재료일 수 있다. 취성 재료인 제1,2세라믹 입자는 이트륨 계열 산화물, 불화물, 질화물, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계열 화합물(YAG, YAP, YAM), B_4C , ZrO_2 , 알루미늄(Al_2O_3) 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0086] 구체적으로, 취성 재료인 제1,2세라믹 입자는 이트리아(Y_2O_3), $\text{YAG}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$, 희토류 계열(Y 및 Sc을 포함하여 원자번호 57부터 71까지의 원소 계열) 산화물, 알루미늄(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.
- [0087] 좀더 구체적으로, 취성 재료인 제1,2세라믹 입자는 수산화인회석, 인산칼슘, 바이오 글래스, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), 알루미늄, 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), 티탄산 바륨(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 , $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 , $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (여기서, x는 3 이하의 양의 실수), 비스무스 페라이트(BiFeO_3), 비스무스 징크 니오베이트($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$), 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 및 그 등가물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물일 수 있으나, 이러한 재질로 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0088] 여기서, 기재(110)는 글래스, 금속, 플라스틱, 고분자 수지, 세라믹 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 본 발명에서 이를 한정하지 않는다.

[0089] 도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Y_2O_3 로 형성된 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다. 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 일 실시예에 따른 Al_2O_3 로 형성된 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다. 도 8a 내지 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화인회석[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]으로 형성된 플라즈마 저항성이 향상된 세라믹 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

[0090] 사진에서 "nano grain"으로 표시된 부분은 지금까지 설명한 제1세라믹 입자를 의미하고, "micro grain"으로 표시된 부분은 지금까지 설명한 제2세라믹 입자를 의미한다.

[0091] 다수의 사진에서 볼 수 있는 바와, 본 발명에 따른 세라믹 피막을 이루는 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자는 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 세라믹 피막의 기공률은 종래에 비해 현저히 감소하고, 또한 표면 마이크 크랙 현상이 감소하며, 이에 따라 안정적인 미세 구조가 제공된다. 따라서, 일례로, 본 발명이 적용된 제품의 반도체 공정에서 내플라즈마 특성이 향상되어, 부식 속도가 저하되고, 이에 따라 반도체 공정 챔버 내에서 입자 비산율이 저하된다.

[0092] 더불어, 분석 장비의 한계로 인해 제2세라믹 입자의 제2입경이 대략 3 μm 으로 설명된 부분도 있지만, 실질적으로 제2세라믹 입자의 제2입경은 10 μm 이내로 존재할 수 있음을 당업자는 이해하여야 한다.

[0093] 도 9a는 종래 기술에 따른 세라믹 피막의 표면 전자 현미경 사진을 도시한 것이고, 도 9b는 본 발명에 따른 세라믹 피막의 전자 현미경 사진을 도시한 것이다.

[0094] 좀더 구체적으로, 도 9a는 APS(Atmosphere Plasma Spray) 방식에 의해 기재 표면에 형성된 세라믹 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 $^{\circ}C$ 내지 20,000 $^{\circ}C$ 의 초고온의 열 에너지를 가지게 된다. 또한, 이러한 초고온의 플라즈마에 대략 30 μm 내지 50 μm 의 입경 범위를 갖는 세라믹 분말을 노출시켜 기재에 용융 및 분사하여 대략 5 μm 내지 10 μm 의 입경 범위를 갖는 피막을 형성한다. 그러나, 이러한 APS 방식으로 제조된 피막은 초고온 영역에 노출된 세라믹 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.

[0095] 한편, 도 9b에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 세라믹 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 세라믹 피막은 플라즈마 저항성이 월등히 높음을 알 수 있다.

[0096] 아래의 표 1은 종래의 APS 방식으로 형성된 세라믹 피막과, 본 발명에 따른 방식으로 형성된 세라믹 피막의 여러가지 물성을 비교한 표이다.

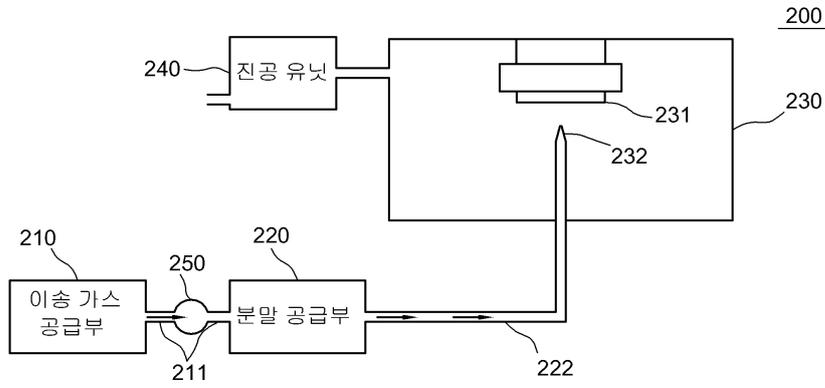
표 1

	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/ μm	80~120 V/ μm

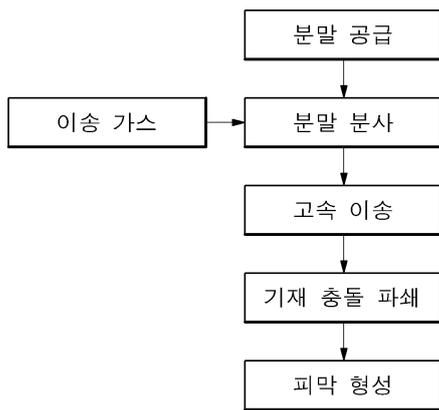
[0098] 표 1에 기재된 바와 같이, 종래 기술에서는 세라믹 피막의 경도가 1-2 GPa였으나, 본 발명에서는 9-13 Gpa이다. 또한, 종래 기술에서는 세라믹 피막의 접합 강도가 5-6 MPa였으나, 본 발명에서는 70-90 MPa이다. 또한, 종래 기술에서는 세라믹 피막의 기공률이 2-4%였으나, 본 발명에서는 0.01-1.0%이다. 마지막으로, 종래 기술에서는

도면

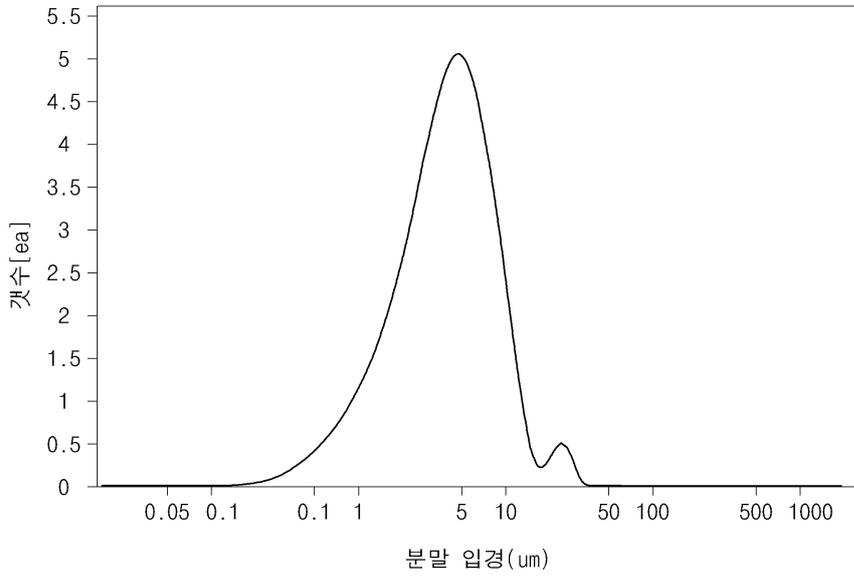
도면1



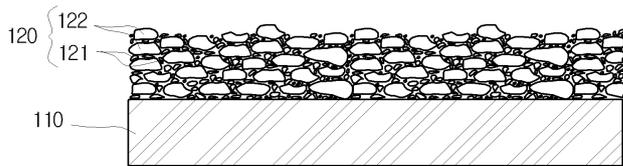
도면2



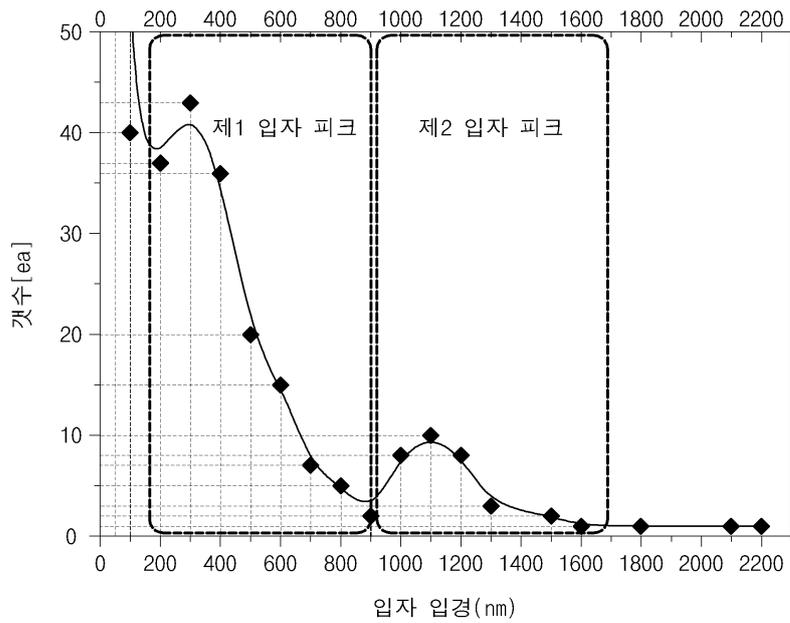
도면3



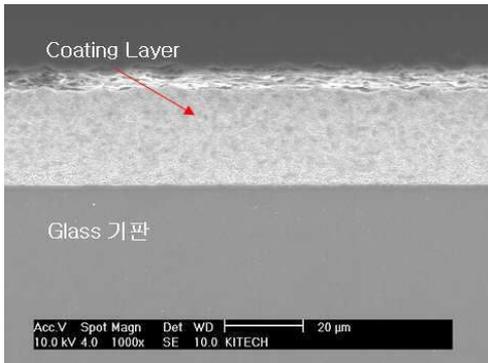
도면4



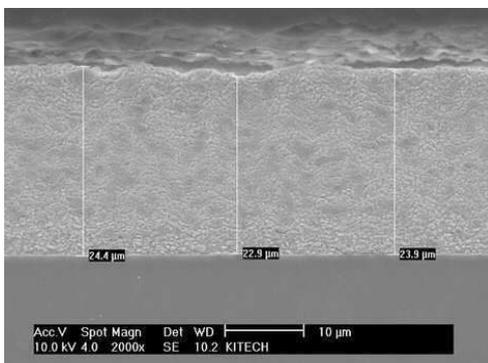
도면5



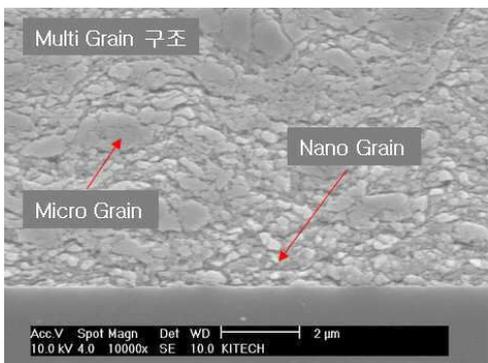
도면6a



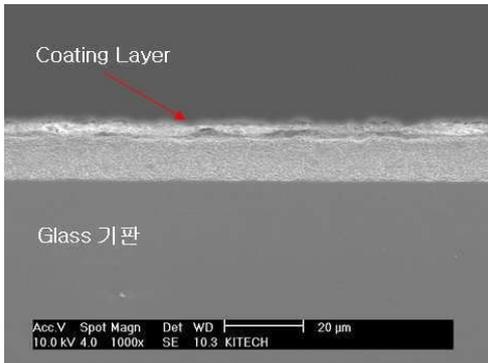
도면6b



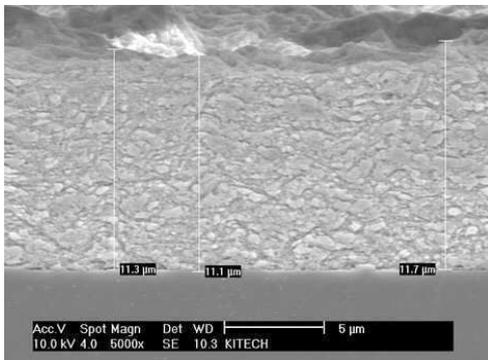
도면6c



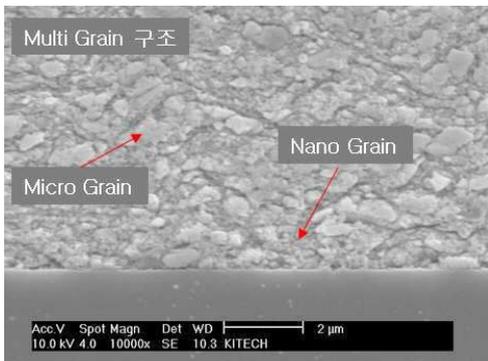
도면7a



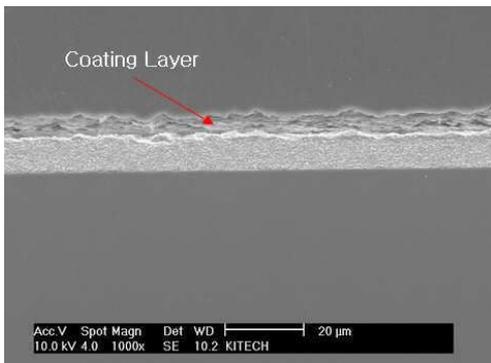
도면7b



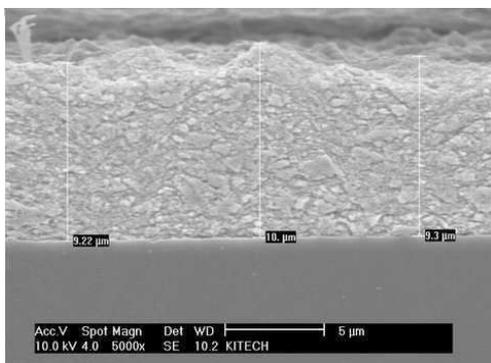
도면7c



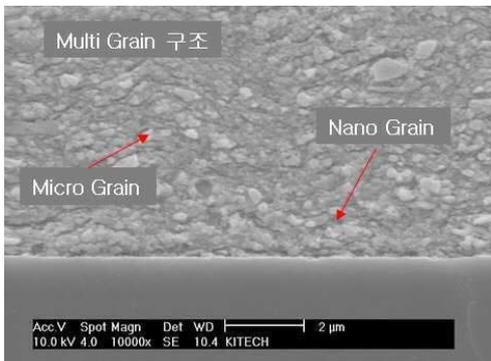
도면8a



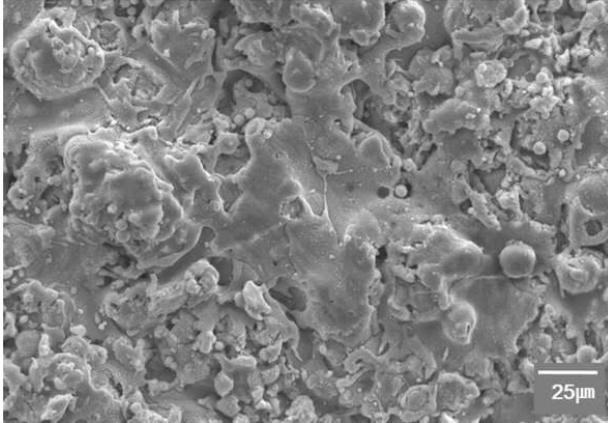
도면8b



도면8c



도면9a



도면9b

