



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년05월24일  
 (11) 등록번호 10-1739328  
 (24) 등록일자 2017년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C23C 14/06** (2006.01) **C23C 14/35** (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
**C23C 14/0641** (2013.01)  
**C23C 14/0652** (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0038882  
 (22) 출원일자 2015년03월20일  
 심사청구일자 2015년03월20일  
 (65) 공개번호 10-2016-0112698  
 (43) 공개일자 2016년09월28일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008214757 A\*  
 JP2008050696 A\*  
 KR100762198 B1\*  
 JP2008014228 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국항공대학교산학협력단**  
 경기도 고양시 덕양구 항공대로 76 (화전동, 한국항공대학교)  
 (72) 발명자  
**이상율**  
 서울시 서초구 방배로26길 41, 103동 303호 (방배동 롯데캐슬로제아파트)  
 (74) 대리인  
**안병규**

전체 청구항 수 : 총 7 항

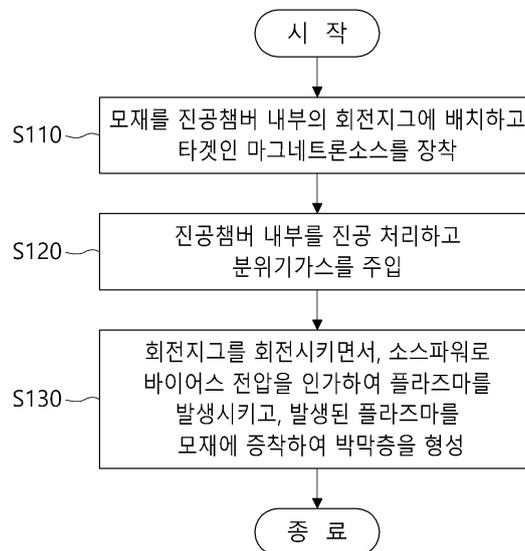
심사관 : 손동연

(54) 발명의 명칭 **다기능성 코팅재 및 다기능성 박막층 형성 방법**

**(57) 요약**

모재 상에 증착되어 박막층을 형성하는 다기능성 코팅재가 개시되며, 본원의 다기능성 코팅재에 의해 형성되는 박막층은 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막일 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

**C23C 14/35** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10045773

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 우수기술연구센터(ATC)사업

연구과제명 기어가공용 산업공구 ATC 구축을 통한 DIN AAA급 초정밀 호브 및 브로치 제조기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 DTR 주식회사

연구기간 2013.06.01 ~ 2015.05.31

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

모재 상에 증착되어 박막층을 형성하는 코팅재에 있어서,

상기 박막층은 CrZrSiN 박막으로서, Si가 9.6 % 내지 13.5의 원자비율을 가지고, Cr이 21.0 내지 24.1의 원자비율을 가지며, Zr이 15.5 내지 16.0의 원자비율을 가지는 성분조성으로 이루어지되,

상기 박막층은 분할타겟(segment target)을 이용한 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering)에 의해 형성되고,

상기 비대칭 마그네트론 스퍼터링에 이용되는 타겟에서, Zr에 대한 Cr의 부피비(vol%비)는 2:3이고, Si에 대한 (Cr+Zr)의 부피비(vol%비)는 3:1 내지 5:1인 것인, 다기능성 코팅재.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 모재는 금형 또는 윤활제품의 모재인 것인, 다기능성 코팅재.

**청구항 7**

금형 또는 윤활제품의 모재에 있어서,

제1항에 따른 다기능성 코팅재로 형성된 박막층을 포함하는 모재.

**청구항 8**

모재 상에 박막층을 형성하는 방법에 있어서,

(a) 상기 모재를 진공챔버 내부의 회전지그에 배치하고, 타겟인 마그네트론소스로 Cr-Zr 분할타겟과 Si 타겟, 또는 Cr-Zr-Si 분할타겟을 장착하는 단계;

(b) 상기 모재가 배치되고 나면, 상기 진공챔버 내부를 진공 처리하고 분위기가스로 불활성가스를 주입하는 단계; 및

(c) 상기 분위기가스가 주입되고 나면, 상기 회전지그를 회전시키면서 소스파워로 직류 전압 또는 펄스직류 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 상기 발생된 플라즈마를 상기 모재에 증착하여 박막층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 (c) 단계에서, 상기 박막층은 CrZrSiN 박막으로서, Si가 9.6 % 내지 13.5의 원자비율을 가지고, Cr이 21.0 내지 24.1의 원자비율을 가지며, Zr이 15.5 내지 16.0의 원자비율을 가지는 성분조성으로 이루어지도록 형성되

되,

타겟인 상기 마그네트론소스에서, Zr에 대한 Cr의 부피비(vol%비)는 2:3이고, Si에 대한 (Cr+Zr)의 부피비(vol%비)는 3:1 내지 5:1인 것인, 다기능성 박막층 형성 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기(c) 단계는 비대칭 마그네트론 스퍼터링에 의해 수행되는 것인, 다기능성 박막층 형성 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 모재에 대한 기관 바이어스 전압은 -100 V인 것인, 다기능성 박막층 형성 방법.

**청구항 14**

제8항에 있어서,

상기 불활성가스는 아르곤 및 질소를 포함하고,

상기 (c) 단계에서, 질소 분압은 1.2 mtorr로 유지되는 것인, 다기능성 박막층 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원은 고내열, 고경도 및 저마찰의 특성을 갖는 다기능성 코팅재 및 다기능성 박막층 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 통상적으로, 부품의 기계적 특성, 특히 내구성 향상을 위한 금속 표면처리 기술로서 환경 친화적이면서 보다 우수한 기계적 특성을 나타내는 플라즈마 코팅에 관한 연구가 세계적으로 활발히 이루어지고 있으며, 현재까지 TiN, Ti(C,N), (Ti,Al)N, CrN, (Cr,Al)N 등의 고경도 화합물 코팅들이 많은 산업에서 적용되어 재료의 수명 및 생산성을 향상시켜왔다. 하지만, 제품의 사용조건이 점점 복잡해지고 가혹해짐으로써 종래의 플라즈마 코팅 방식은 많은 한계를 드러내고 있다.

[0003] 또한, 고경도 화합물 코팅이 적용된 모재의 경우, 낮은 마모특성(마모율)을 가지지만 높은 경도 및 높은 마찰계수로 인하여, 상대재는 오히려 많은 마모를 일으키는 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 고경도 화합물 코팅은 고윤활성이 요구되는 케이스에 대해서는 사용이 제한되고 있다.

[0004] 이러한 문제들을 해결하기 위해 마모율도 낮고 마찰계수도 낮아 고윤활조건에서 많이 사용될 수 있는 DLC(Diamond like carbon) 코팅 방식이 제안되어 사용되기는 하였으나, DLC 박막의 경우에는 그 마모특성이 마모환경, 특히 사용 온도의 상승에 따라 마찰계수가 급격히 증가되어 그 실효성이 급격히 떨어지는 단점이 유발되었다. 실제로 DLC 박막의 경우 마찰계수가 상온에서 0.2 정도였던 것이 300℃ 이상의 고온에서는 0.6 정도로 3배 정도 증가하게 되는 경향이 있음이 판명되었다.

[0005] 또한, 한국등록공보 제0762198호에는 상기의 DLC 박막의 단점을 보완하기 위해 본원의 발명자가 개발한 CrZrN 박막이 개시되어 있다. 다만, CrZrN 박막의 경우 500 °C에서 박막이 산화되면서 기계적 특성이 크게 떨어져 그 이상의 온도에서 적용되기 어렵다는 단점이 지적되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래의 경질 박막이 갖는 기계적 특성상의 한계를 극복함과 동시에 DLC 박막이 갖는 온도 영향에 따른 특성 저감 한계도 극복하여, 내마모 및 저마찰의 특성과 함께 고내열 특성을 동시에 갖는 박막층을 형성하는 다기능성 코팅재 및 다기능성 박막층 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제1 측면에 따른 다기능성 코팅재는, 모재 상에 증착되어 박막층을 형성하는 코팅재로서, 상기 박막층은 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막일 수 있다.

[0008] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제2 측면에 따른 모재는, 금형 또는 운할제품의 모재로서, 본원의 제1 측면에 따른 다기능성 코팅재로 형성된 박막층을 포함할 수 있다.

[0009] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제3 측면에 따른 다기능성 박막층 형성 방법은, 모재 상에 박막층을 형성하는 방법으로서, (a) 상기 모재를 진공챔버 내부의 회전지그에 배치하고, 타겟인 마그네트론소스로 Cr-Zr 분할타겟과 Si 타겟, 또는 Cr-Zr-Si 분할타겟을 장착하는 단계, (b) 상기 모재가 배치되고 나면, 상기 진공챔버 내부를 진공 처리하고 분위기가스로 불활성가스를 주입하는 단계, 및 (c) 상기 분위기가스가 주입되고 나면, 상기 회전지그를 회전시키면서 소스파워로 직류 전압 또는 펄스직류 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 상기 발생된 플라즈마를 상기 모재에 증착하여 박막층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 (c) 단계에서, 상기 박막층은 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막으로 형성될 수 있다.

**발명의 효과**

[0010] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 종래의 CrZrN 박막에 Si을 적정히 첨가하여 조합함으로써, 마모율이 극히 적은 고경도 박막층이 구비될 수 있으며, 아울러 500 °C와 같은 고온에서도 낮은 마찰계수를 갖는 저마찰 특성을 유지할 수 있어, 박막층이 코팅된 모재(제품)의 내구성이 현저히 향상될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0011] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 박막층 형성 방법의 흐름도이다.  
 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 코팅장치의 일 예를 설명하기 위한 개념도이다.  
 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 코팅장치의 다른 예를 설명하기 위한 개념도이다.  
 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 코팅장치의 또 다른 예를 설명하기 위한 개념도이다.  
 도 5a 및 도 5b는 Cr, Zr 및 Si로 구성된 Cr-Zr-Si 분할타겟 모양의 일 예를 나타낸 개념도이다.  
 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재를 통해 모재 상에 박막층이 형성된 상태를 나타낸 개념도이다.  
 도 7 및 도 8은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재로 코팅하여 형성된 박막층의 단면조직 및 그 표면사진을 예시적으로 도시한 도면이다.  
 도 9는 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재로 코팅하여 형성된 박막층의 마찰계수를 종래의 박막층의 마찰계수와 비교한 시험결과를 도시한 도면이다.  
 도 10 및 도 11은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재의 각종 물성을 Si의 원자비율(at.%)을 달리하며 비교한 시험결과를 도시한 도면이다.

도 12는 기관 바이어스 전압의 변화에 따른 증착한 CrZrSiN 박막의 표면을 FE-SEM을 이용하여 분석한 결과를 도시한 도면이다.

도 13은 0 V, -100 V, -200 V의 기관 바이어스 전압을 각각 가한 CrZrSiN 박막의 경도 및 탄성계수를 나타낸 그래프이다.

도 14a 및 도 14b는 CrZrSiN 박막을 furnace에 넣어 30분간 어닐링(annealing) 한 후에 경도를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 15는 0 V, -100 V, -200 V의 기관 바이어스 전압을 각각 가한 CrZrSiN 박막에 대한 밀착력을 정량적으로 분석하기 위하여 스크래치 테스트를 실시한 결과를 도시한 도면이다.

도 16은 질소 분압이 1.2 mtorr, 1.6 mtorr, 2.0 mtorr 및 2.4 mtorr인 경우의 CrZrSiN 박막의 단면을 도시한 도면이다.

도 17은 질소 분압이 1.2 mtorr 및 2.4 mtorr인 경우의 CrZrSiN 박막 내부의 평면 사진이다.

도 18은 질소 분압에 따른 기계적 물성을 분석하기 위하여 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 mtorr의 질소 분압을 이용해 증착한 CrZrSiN 박막을 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0012] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "간접적 또는 전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [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.
- [0016] 본원은 CrZrN에 Si을 첨가시키는 박막 합성을 통해, 경도를 증대시키고 표면 조도(Roughness)를 낮춰 저마찰 특성을 얻도록 함과 동시에, 소정의 고내열성까지 확보되는 다기능성 박막층의 형성 방법 및 이러한 다기능성 박막층을 형성하는 성분조성을 갖는 다기능성 코팅재에 관한 것이다. 다시 말해, 본원은 고내열, 고경도, 저마찰 특성을 갖는 박막층을 형성하는 다기능성의 코팅재 및 이러한 박막층을 제조(합성 또는 형성)하는 방법에 관한 것이다.
- [0017] 또한 예를 들어, 본원은 절삭공구 소재(고속도강, 텅스텐카바이드)의 모재 상에 진공 증착되는 박막층을 다양한 증착원을 사용하여 아르곤(Ar)과 질소 (N<sub>2</sub>) 분위기에서 비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 모재의 표면에 플라즈마 진공 증착시키는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 먼저, 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 박막층 형성 방법(이하 '본 다기능성 박막층 형성 방법'이라 함)에 대하여 설명한다.
- [0019] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 박막층 형성 방법의 흐름도이다.
- [0020] 본 다기능성 박막층 형성 방법에 의하면, 코팅하고자 하는 재료가 타겟으로 장착된 음극에 자석이 장착되고, 타겟 표면과 평행한 방향으로 자장을 인가하여 전자를 집속함과 동시에 전자가 그 주변에서 선회되도록 함으로써 플라즈마를 타겟 표면의 매우 가까운 곳에 유지시키도록 하며, 이러한 현상에 의해 플라즈마 밀도와 이온화율이 증가하게 되고, 그 결과 다량 생산된 이온에 의한 방전전류가 증가하면서 타겟의 스퍼터율이 향상되며, 이에 따라 증착속도가 향상될 수 있다.
- [0021] 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 코팅장치의 일 예를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0022] 도 2를 참조하여, 다기능성 박막층의 코팅을 위한 코팅장치의 일 예를 설명하면 다음과 같다.

- [0023] 코팅장치는 그 내부에서 코팅작업이 수행되는 진공챔버(10)를 포함한다. 이러한 진공챔버(10)의 일측에는 진공 챔버(10)의 내부를 적정 진공도, 이를테면  $10^{-3}$  Torr 내지  $10^{-6}$  Torr로 떨어뜨릴 수 있는 진공펌프(20)가 구비된다. 또한, 진공챔버(10)의 내부에는, CrZrSiN 박막 합성을 해 서로 소정의 각도(이를테면 40도 내지 50도)를 이루도록 배치되는 Cr 증착원(30), Zr 증착원(40), 및 Si 증착원(50)이 구비된다. 이때, Cr 증착원(30), Zr 증착원(40), 및 Si 증착원(50)은 마그네트론 스퍼터링 증착원으로서, 서로 비대칭을 이루도록 설치될 수 있다.
- [0024] 또한, 진공챔버(10)의 내부 중심에는 상기의 증착원들(30, 40, 50)과 일정거리를 유지하며 회전 구동될 수 있는 구조를 갖는 회전지그(60)가 설치될 수 있다. 이러한 회전지그(60)의 상면에는 시편(S)이 안착되며, 시편(S)과 증착원들(30, 40, 50)의 사이에는 셔터(80)가 마련될 수 있다. 셔터(80)는 플라즈마의 안정화를 위해 타겟 표면에서 이물질이 제거되는 동안 시편(S) 표면으로의 증착을 방지하는 역할의 구성이다. 참고로, 시편(S)은 모재를 의미할 수 있다.
- [0025] 또한, 회전지그(60)는 직류 바이어스 전압 또는 펄스직류 바이어스 전압을 인가할 수 있도록 진공 및 절연처리된 상태로 구비됨이 바람직하다.
- [0026] 또한, 박막의 증착율을 높게 하기 위해서는, 타겟에서 나오는  $Cr^+$ ,  $Zr^+$  같은 (+) 이온들이 시편(S)에 보다 잘 증착될 수 있도록 (-)의 바이어스 전압을 걸어주며, 이에 따라 바이어스를 일정하게 하기 위한 수단으로 직류 바이어스 전압 또는 펄스직류 바이어스 전압을 인가함이 바람직하다.
- [0027] 예시적으로, 바이어스 전압으로는 -50 V 내지 -200 V를 인가함이 바람직하다. 왜냐하면, 바이어스 전압이 -50 V보다 더 낮게 되면 증착을 증가효과가 없고, -200V 보다 높게 되면 (+) 이온들이 빠르게 가속되어 모재에 충돌됨으로써, 박막 증착을 오히려 방해할 수 있기 때문이다.
- [0028] 또한, 진공챔버(10)에는 박막 합성시 사용되는 분위기가스인 질소 가스 또는 아르곤 가스의 유량을 조절하기 위한 유량조절부(70)가 구비될 수 있다.
- [0029] 이와 같은 코팅장치를 이용하여, 시편(S)(모재)의 표면에는 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재인 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막층이 형성될 수 있다.
- [0030] 한편, 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 코팅장치의 다른 예를 설명하기 위한 개념도이다. 도 3에 개략적으로 도시된 코팅장치의 진공챔버(10) 내에는 Cr-Zr 증착원(130) 및 Si 증착원(140)이 구비된다. 여기서, Cr-Zr 증착원(130)은 분할타겟(segment target)이라 할 수 있다. 즉, 도 2에 개략적으로 도시된 코팅장치는 Cr 증착원(30), Zr 증착원(40), 및 Si 증착원(50)을 구비하는 반면, 도 3에 개략적으로 도시된 코팅장치는 분할타겟을 도입함으로써, 2개의 증착원(130, 140)만을 가질 수 있다.
- [0031] 또한, 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 코팅장치의 또 다른 예를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0032] 예시적으로 도 4를 참조하면, 본 다기능성 박막층 형성 방법은 1개의 마그네트론 스퍼터링 증착원을 사용하여 원하는 조성의 박막을 제조할 수 있다.
- [0033] 즉, 도 4는 코팅장치 중 타겟이 1개인 경우를 나타낸 예시도이다. 도 4를 참조하면, 진공펌프(20)에 의해 적정 진공도를 유지하는 진공챔버(10)의 일측 증착원(230)에 Cr-Zr-Si 분할타겟이 부착 설치될 수 있다. 또한, 진공 챔버(10)의 내부 중앙에는 회전모터에 의해 회전가능한 회전지그(60)가 설치될 수 있다. 또한, 회전지그(60) 상에는 시편(모재)이 고정되고, Cr-Zr-Si 증착원에는 전원을 공급할 수 있는 전원 공급원이 연결될 수 있다. 이러한 전원 공급원의 전원공급에 의해 내부자장과 외부자장의 세기를 달리하도록 하여 플라즈마 영역을 최대한 시편에 가깝게 함으로써, Cr-Zr-Si 분할타겟으로부터 이탈된 Cr, Zr, Si 입자(이온, 원자, 분자 등 포함)들이 시편에 균일하게 증착되면서 높은 증착율을 가질 수 있도록 할 수 있다.
- [0034] 한편 도 1을 참조하면, 본 다기능성 박막층 형성 방법은 모재를 진공챔버 내부의 회전지그에 배치하고, 타겟인 마그네트론소스로 Cr-Zr 분할타겟과 Si 타겟(도 3 참조), 또는 Cr-Zr-Si 분할타겟(도 4 참조)을 장착하는 단계(S110)를 포함한다.
- [0035] 예시적으로 도 2 내지 도 4를 참조하면, S110 단계는 회전지그(60)상에 시편(S)을 안착시킨 다음, 회전지그(60)를 진공챔버(10) 내부 적소로 상승 배치시킬 수 있다.
- [0036] 또한, 예시적으로 도 3을 참조하면, S110 단계에서, 진공챔버(10)에는 타겟을 Cr-Zr과 Si 2개로 분리한 Cr-Zr 증착원(130) 및 Si 증착원(140)이 시편(S)과 소정의 거리(예를 들면, 5 cm 내지 15 cm)를 두고 배치될 수 있다.

또한, 다른 예로 도 4를 참조하면, S110 단계에서, 진공챔버(10)에는 타겟을 1개로 한 CrZrSi 증착원(230)이 시편(S)과 소정의 거리(예를 들면, 5 cm 내지 15 cm)를 두고 배치될 수 있다.

- [0037] 또한 도 2를 참조하면, 마그네트론소스는 모재와 40도 내지 50도의 각도를 두고 경사 배치되거나, 모재에 대하여 연직인 방향으로 배치될 수 있다. 또한, 도 3을 참조하면, 2개의 마그네트론소스가 모재에 대하여 비스듬하게 배치될 수 있다. 또한, 도 4를 참조하면, 단일한 마그네트론소스가 모재에 대하여 연직인 방향으로 배치될 수 있다.
- [0038] 또한, 타겟인 마그네트론소스에서, Zr에 대한 Cr의 부피비(vol%비)는 2:3로 설정되고, Si에 대한 (Cr+Zr)의 부피비(vol%비)는 3:1 내지 5:1로 설정될 수 있다.
- [0039] 예시적으로, 도 2에 도시된 바와 같이 다수의 증착원을 사용할 경우, 사용 타겟으로는 99.9% 이상의 순도를 갖는 Cr 타겟, 99.9% 이상의 순도를 갖는 Zr 타겟, 및 99.9% 이상의 순도를 갖는 Si 타겟을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 다른 예로, 도 4에 도시된 바와 같이 단일 증착원을 사용할 경우, 사용 타겟으로는 99.9% 이상의 순도를 갖는 Cr과 99.9% 이상의 순도를 갖는 Zr의 부피비를 Cr:Zr=2:3 으로 고정하고, 99.9% 이상의 순도를 갖는 Si 타겟을 분할 부착하여 (Cr+Zr):Si 비율을 조절하는 것이 바람직하다. 이 경우, 전술한 바와 같이 (Cr+Zr):Si 비율은 3:1 내지 5:1로 설정될 수 있다.
- [0041] 도 5a 및 도 5b는 Cr, Zr 및 Si로 구성된 Cr-Zr-Si 분할타겟 모양의 일 예를 나타낸 개념도이다. 예시적으로 도 5a를 참조하면, Cr:Zr=2:3 으로 고정하고, (Cr+Zr):Si 비율은 3:1로 설정될 수 있다('3:1 분할타겟'이라 함). 또한 도 5b를 참조하면, Cr:Zr=2:3 으로 고정하고, (Cr+Zr):Si 비율은 5:1로 설정될 수 있다('5:1 분할타겟'이라 함).
- [0042] 또 다른 예로, 도 3에 도시된 바와 같이 2개의 증착원을 사용할 경우, 사용 타겟으로는 99.9% 이상의 순도를 갖는 Cr과 99.9% 이상의 순도를 갖는 Zr의 부피비를 Cr:Zr=2:3 으로 고정한 분할 타겟인 Cr-Zr 타겟(130)과, 99.9% 이상의 순도를 갖는 Si 타겟(140)을 사용할 수 있을 것이다. (Cr+Zr):Si 비율은 3:1 내지 5:1로 설정될 수 있다.
- [0043] 또한 도 1을 참조하면, 본 다기능성 박막층 형성 방법은 S110 단계를 통해 모재가 배치되고 나면, 진공챔버 내부를 진공 처리하고 분위기가스로 불활성가스를 주입하는 단계(S120)를 포함한다. 예시적으로, 진공챔버 내부는  $10^{-3}$  Torr 내지  $10^{-6}$  Torr로 진공 처리될 수 있다.
- [0044] 도 2를 참조하면, S120 단계에서 진공펌프(20)를 이용하여 진공챔버(10) 내부를 고진공화시키고, 진공 처리가 완료되면 유량조절부(70)를 통해 진공챔버(10) 내부로 불활성가스(분위기가스)를 적정량 공급한다.
- [0045] 플라즈마 현상이 일어나려면 어느 정도의 진공도를 유지하여야 하고, 최적의 플라즈마 밀도를 유지하기 위해서는 불활성가스인 아르곤을 일정량 주입시켜야 한다. 이와 같이 불활성가스(아르곤)를 진공챔버(10) 내에 주입할 때, 질소를 동시 주입하게 되면 불활성가스(아르곤)의 양을 줄일 수 있게 된다.
- [0046] 다만, 주입되는 아르곤의 양이 너무 적으면 타겟에 충돌하는 아르곤 이온의 양이 적기 때문에 증착율이 떨어질 수 있다. 또한, 주입되는 아르곤의 양이 너무 많으면 타겟에서 떨어져 나온 입자들이 아르곤과 충돌하면서 오히려 증착율을 떨어뜨릴 수 있다. 따라서, 불활성가스의 공급유량은 Ar의 경우 2.0 mTorr 내지 4.0 mTorr가 바람직하다.
- [0047] 또한, 질소의 경우 그 양이 너무 적으면 고경도 화합물이 형성되지 않게 되고, 너무 많으면 잉여의 질소가 타겟 표면에 흡착되어 포이즌(poison) 효과에 의해 타겟의 스퍼터 수율이 급격히 저하될 수 있다. 따라서, N<sub>2</sub>의 경우 0.8 mTorr 내지 2.0 mTorr가 바람직하다.
- [0048] 또한 도 1을 참조하면, 본 다기능성 박막층 형성 방법은 S120 단계를 통해 분위기가스가 주입되고 나면, 회전지그를 회전시키면서 소스파워로 직류 전압 또는 펄스직류 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 발생된 플라즈마를 모재에 증착하여 박막층을 형성하는 단계(S130)를 포함한다.
- [0049] 이러한 S130 단계에서, 박막층은 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막으로 형성된다.
- [0050] 예시적으로 도 2 내지 도 4를 참조하면, 아르곤(분위기가스)이 주입된 상태에서 회전지그(60)를 일정속도로 회전시키면서 전원을 공급하면, 다수의 타겟(도 2 및 도 3 참조) 또는 단일 타겟(도 4 참조)은 이온화된 아르곤에

의해 스퍼터링됨으로써 고경도, 고윤활, 고내열 특성을 갖는 박막층이 시편(모재)에 증착 형성될 수 있다.

- [0051] 이때, 회전지그(60)의 회전속도는 10 rpm 내지 25 rpm으로 유지시킴이 바람직하다. 또한, 회전지그(60)를 회전시키는 이유는 도 2 및 도 3에서와 같이 다수의 타겟을 사용할 경우, 시편의 부위 별로 각 타겟과의 거리가 달라 증착율 및 조성을 달리하게 될 수 있으므로, 시편에 균일한 박막을 증착시키기 위함이다. 또한 도 4에서와 같이 단일 타겟을 사용하는 경우에도, 회전지그(60)의 회전을 통해 박막층의 균일한 형성을 도모할 수 있다.
- [0052] 아울러, S130 단계에서 시편(모재)에 걸리는 바이어스 전압은 상술한 바와 같이 -50 V 내지 -200 V가 바람직하다.
- [0053] 또한, S130 단계는 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering)에 의해 수행될 수 있다.
- [0054] 마그네트론 스퍼터링의 단점중 하나는 플라즈마를 타겟 주위에 구속하여 이온충돌을 감소시킨다는 점이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 비대칭 마그네트론 스퍼터링이 개발되었다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링의 기본원리는 타겟 배면에 설치하는 자기장의 강도를 변화시켜서 플라즈마가 타겟 주위로 구속되는 것을 막고 기관 방향으로 퍼져나가게 함으로써 이온의 흐름을 유도하는 것이다.
- [0055] 하지만, 종래의 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치는 타겟으로부터 달아나는 전자들의 유속이 불균일하고, 이로 인하여 불균일한 플라즈마를 형성할 수 있다는 단점이 있다. 그리고 종래의 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치는 이와 같은 타겟 표면의 불균일성으로 인하여 특정 타겟의 표면에 포이즈닝이 발생될 수 있으며, 반응성 가스를 이용한 타겟 물질의 증착시 복합 박막 물질로 이루어진 화합물이 타겟 표면에 축적될 수 있다.
- [0056] 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 박막층 형성 방법에서 사용한 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치는 타겟 표면에서의 자장분포의 균일성을 최대화하기 위해  $\Phi 100$  mm의 평판형 원판형 타겟을 사용하고 원통형 전자석 코일을 선택하였다.
- [0057] 또한 전체적인 자장의 흐름에 있어서 폐회로를 형성시키기 위하여 원통형의 철판을 내부 전자석 코일과 외부 전자석 코일 사이에 부착하였으며, 최종적으로 내부 전자석 코일과 외부 전자석 코일의 전류량 조절을 통한 자장의 세기를 제어하여 최적의 자장 분포를 구현하고자 하였다.
- [0058] 또한, S130 단계에서, 모재에 대한 기관 바이어스 전압은 -200 V 내지 -100 V일 수 있다. 보다 바람직하게는, 모재에 대한 기관 바이어스 전압은 -100 V일 수 있다. 이에 대해서는 본원에 따른 실시예를 설명하면서 보다 상세히 후술하기로 한다.
- [0059] 또한, S120 단계에서 분위기가스로 주입되는 불활성가스는 아르곤 및 질소를 포함할 수 있다. 또한, S130 단계에서, 질소 분압은 1.2 mtorr로 유지됨이 바람직하다. 이에 대해서는 본원에 따른 실시예를 설명하면서 보다 상세히 후술하기로 한다.
- [0060] 또한, S130 단계를 통해 형성된 박막층에서, Si는 9.6 내지 13.5의 원자비율(at.%)을 가질 수 있다. 아울러, Cr은 21.0 내지 24.1의 원자비율을 가질 수 있다. 그리고, Zr은 15.5 내지 16.0의 원자비율을 가질 수 있다.
- [0061] 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재를 통해 모재 상에 박막층이 형성된 상태를 나타낸 개념도이다. 도 6을 참조하면, S110 단계 내지 S130 단계와 같은 증착 공정을 거쳐, 모재(1) 상에 다기능성의 박막층(3)이 형성(적층)될 수 있다. 또한 도 6을 참조하면, 모재(1)와 박막층(3) 사이에는, 응력을 해소하면서 밀착력을 향상시키기 위한 중간층(2)이 개재될 수 있다. 즉, 모재(1) 상에 중간층(2)이 적층되고, 이러한 중간층(2) 상에 고경도 및 고윤활 특성을 갖는 수 마이크로( $\mu\text{m}$ ) 두께의 박막층(3)이 증착될 수 있다.
- [0062] 중간층(2) 없이 모재(1) 위에 직접적으로 박막층(3)이 증착되면 잔류응력이 발생되기 때문에, 중간층(2)은 이러한 잔류응력의 해소를 위해 모재(1) 상에 형성될 수 있다. 이러한 중간층(2)은 주로 Cr, Zr 층 혹은 CrN, CrZrN 층으로 이루어짐이 바람직하다. 또한 중간층(2)은 0.1  $\mu\text{m}$  내지 1.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 중간층(2)이 1.5  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 박막층(3)의 물성이 떨어지고, 0.1  $\mu\text{m}$  미만이면 잔류응력 해소능력 및 밀착성이 떨어지기 때문에, 중간층(2)은 상기한 두께의 범위를 유지함이 바람직하다.
- [0063] 또한, 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막층(3)은 고경도 및 고윤활 특성을 유지하기 위해 1~6  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가짐이 바람직하다. 박막층(3)이 1  $\mu\text{m}$  미만의 두께를 가지면 박막 특성이 모재의 영향을 받아 박막층(3) 자체의 물성보다 낮게 될 우려가 높고, 6  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 두께를 가지면 박막층(3)에 발생하는 잔류응력이 많아져 밀착성이 떨어지게 되기 때문에, 박막층(3)은 상기한 두께의 범위를 유지함이 바람직하다.
- [0064] 이상 살펴본 바와 같이, 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 박막층 형성 방법에서는 주로 비대칭 마그네트론 스

퍼터링법을 이용하여 모재 상에 박막층을 형성하는 형태로 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재를 제조하는 것에 대하여 설명하였다. 다만, 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재를 제조하는 방법은 이에만 국한되는 것은 아니다. 이를 테면, 다기능성 박막층(다기능성 코팅재)은 음극아크 이온플레이팅법, 이온빔 스퍼터링법, 전자빔 증착법, 저항가열 증착법 등과 같은 여타의 PVD(물리적 기상 증착)법과; 고온 CVD(화학적 기상 증착)법, 플라즈마 CVD법, MOCVD(금속 유기물 증착)법 등과 같은 여타의 CVD법에 의해서도 제조할 수 있다.

[0065] 한편, 이하에서는 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재(이하 '본 다기능성 코팅재'라 함)에 대해 설명한다. 다만, 본 다기능성 코팅재는 상술한 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 박막층 형성 방법에 의해 합성되는 성분조성을 가질 수 있는 코팅재에 관한 것이므로, 앞서 살핀 구성과 동일하거나 유사한 구성에 대하여는 동일한 도면 부호를 사용하고, 중복되는 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.

[0066] 본 다기능성 코팅재는 모재 상에 증착되어 박막층을 형성하는 코팅재이다.

[0067] 예시적으로, 모재는 금형 또는 윤활제품의 모재를 의미할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0068] 또한, 본 다기능성 코팅재는 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막이다. 즉, 본 다기능성 코팅재를 통해 형성되는 박막층은 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막일 수 있다.

[0069] 또한, 박막층은 분할타겟(segment target)을 이용한 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering)에 의해 형성될 수 있다.

[0070] 이러한 비대칭 마그네트론 스퍼터링에 이용되는 타겟에서, Zr에 대한 Cr의 부피비(vol%비)는 2:3이고, Si에 대한 (Cr+Zr)의 부피비(vol%비)는 3:1 내지 5:1일 수 있다.

[0071] 또한, 본 다기능성 코팅재에서, Si는 9.6 내지 13.5의 원자비율(at.%)을 가질 수 있다. 또한, Cr은 21.0 내지 24.1의 원자비율을 가질 수 있다. 아울러, Zr은 15.5 내지 16.0의 원자비율을 가질 수 있다.

[0072] 즉, 비대칭 마그네트론 스퍼터링에 이용되는 타겟에서, Zr에 대한 Cr의 부피비(vol%비)는 2:3이고, Si에 대한 (Cr+Zr)의 부피비(vol%비)는 3:1 내지 5:1이 되도록 타겟을 마련하고, 비대칭 마그네트론 스퍼터링을 수행하면, 상술한 바와 같이 Si가 9.6 내지 13.5의 원자비율(at.%)을 가지고, Cr이 21.0 내지 24.1의 원자비율을 가지며, Zr이 15.5 내지 16.0의 원자비율을 가지는 다기능성 코팅재가 형성될 수 있다.

[0073] 후술하겠지만, 상기와 같은 원자비율의 성분조성을 가지는 다기능성 코팅재는 500 °C와 같은 고온 상태에서도 기계적 특성이 소정 이상 유지될 수 있어, 종래 대비 매우 높은 고내열, 고경도 및 저마찰 특성을 가질 수 있다.

[0074] 또한, 본원은 상술한 본 다기능성 코팅재로 형성된 박막층을 포함하는 모재를 제공할 수 있다. 예시적으로, 모재는 금형 또는 윤활제품의 모재일 수 있다.

[0075] 이하에서는, 본원에 따른 실시예를 설명한다.

[0076] [실시예]

[0077] 표 1 및 후술할 도 9에서는 종래의 코팅재(기준재)와 본원의 코팅재(발명재)를 대비하여 보았다. 각각의 코팅재는 아래의 표 1과 같은 성분조성을 갖도록 제조되었다. 참고로, 표 1에서 본원의 코팅재에 해당하는 발명재1 내지 발명재7은 본원의 기술사상인 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막층(코팅재)의 범위 내에 속하는 것으로서, 본원의 기술사상 중 일부만을 발췌하여 나타낸 것이라 할 수 있다.

표 1

구분	표기	성분조성(원자비율at.%)
기존재	Cr <sub>37.7</sub> Zr <sub>12.0</sub> N <sub>50.3</sub>	37.7Cr-12.0Zr-50.3N
발명재1	Cr <sub>37.9</sub> Zr <sub>12.1</sub> Si <sub>1.7</sub> N <sub>48.3</sub>	37.9Cr-12.1Zr-1.7Si-48.3N
발명재2	Cr <sub>36.4</sub> Zr <sub>11.6</sub> Si <sub>3.1</sub> N <sub>48.9</sub>	36.4Cr-11.6Zr-3.1Si-48.9N
발명재3	Cr <sub>36.2</sub> Zr <sub>11.4</sub> Si <sub>3.8</sub> N <sub>48.6</sub>	36.2Cr-11.4Zr-3.8Si-48.6N
발명재4	Cr <sub>34.6</sub> Zr <sub>10.6</sub> Si <sub>6.4</sub> N <sub>48.4</sub>	34.6Cr-10.6Zr-6.4Si-48.4N
발명재5	Cr <sub>31.3</sub> Zr <sub>10.7</sub> Si <sub>7.8</sub> N <sub>50.2</sub>	31.3Cr-10.7Zr-7.8Si-50.2N
발명재6	Cr <sub>25.4</sub> Zr <sub>9.7</sub> Si <sub>15.8</sub> N <sub>49.2</sub>	25.4Cr-9.7Zr-15.8Si-49.2N
발명재7	Cr <sub>19.7</sub> Zr <sub>7.5</sub> Si <sub>23.5</sub> N <sub>49.2</sub>	19.7Cr-7.5Zr-23.5Si-49.2N

[0078]

[0079] 참고로, 표 1에 기재된 발명재1 내지 발명재7(CrZrSiN 박막)의 성분조성은 Cr-Zr 분할타겟과 Si 타겟을 설치한 2개의 증착원을 사용하여 증착한 박막층의 성분조성이다.

[0080] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 Cr-Zr-Si-N의 조성비가 변화되는 발명재들을 제조한 공정조건은 다음과 같다.

[0081] ◎ 공정압력:  $4.2 \times 10^{-3}$  Torr

[0082] ◎ 가스유량: Ar: 3.0 mTorr / N<sub>2</sub>: 1.2 mTorr

[0083] ◎ 마그네트론소스:

[0084] 소스 1: 순수 Cr-Zr (99.9% 이상의 순도)

[0085] 소스 2: 순수 Si (99.9% 이상의 순도)

[0086] ◎ 소스파워:

[0087] 소스 1: DC 0.8~1.0A(Frequency:25kHz, duty:70%)

[0088] 소스 2: Pulsed DC 0~1.2A(Frequency:20kHz, Duty:50%)

[0089] ◎ 시편온도: 약 200 ℃

[0090] ◎ 회전지그 회전속도: 15 rpm

[0091] ◎ 시편 바이어스 전압: 직류 -100 V

[0092] 한편, 아래의 표 2에 기재된 CrZrSiN 박막은 CrZrSi 분할타겟을 설치한 1개의 증착원을 사용하여 형성된 박막이다. 구체적으로, (Cr+Zr):Si 가 발명재8은 11:1 이고, 발명재9는 5:1이며, 발명재10은 3:1이다.

표 2

구분	Cr-Zr-Si 분할타겟 (Si/Cr+Zr vol%)	표기	성분조성(원자비율at.%)
발명재8	1/11	Cr <sub>28.0</sub> Zr <sub>16.9</sub> Si <sub>4.9</sub> N <sub>50.2</sub>	28.0Cr-16.9Zr-4.9Si-50.2N
발명재9	1/5	Cr <sub>24.1</sub> Zr <sub>16.0</sub> Si <sub>9.6</sub> N <sub>50.3</sub>	24.1Cr-16.0Zr-9.6Si-50.3N
발명재10	1/3	Cr <sub>21.0</sub> Zr <sub>15.5</sub> Si <sub>13.5</sub> N <sub>50.0</sub>	21.0Cr-15.5Zr-13.5Si-50.0N

[0093]

[0094] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 Cr-Zr-Si-N의 조성비가 변화되는 발명재들을 제조한 공정조건은 다음과 같다.

- [0095] ◎ 공정압력:  $4.2 \times 10^{-3}$  Torr
- [0096] ◎ 가스유량: Ar: 3.0 mTorr / N<sub>2</sub>: 1.2 mTorr
- [0097] ◎ 마그네트론소스: 순수 Cr-Zr-Si(99.9% 이상의 순도) 분할타겟
- [0098] ◎ 소스파워: pulsed DC 0.7kw(Frequency:25kHz, duty:70%)
- [0099] ◎ 시편온도: 약 150 °C
- [0100] ◎ 회전지그 회전속도: 10 rpm
- [0101] ◎ 시편 바이어스 전압: 직류 -100V
- [0102] 도 7 및 도 8은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재로 코팅하여 형성된 박막층의 단면조직 및 그 표면사 진을 예시적으로 도시한 도면이다.
- [0103] 구체적으로, 표 2의 발명재들 중 발명재8의 박막을 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 단면조직 및 표면조도 형상을 촬영한 결과를 나타낸 도면이 도 7이고, 발명재10의 박막을 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 단면 조직 및 표면조도형상을 촬영한 결과를 나타낸 도면이 도 8이다.
- [0104] 도 7에서 보는 바와 같이, Si 원자비율이 0.049(4.9%)일 때의 성분조성비를 갖는 발명재8로 제조한 박막은 주상 조직을 나타냈으며, 또한 발명재8의 표면(도 7의 도면부호 310)은 상대적으로 거칠게 나타났다. 또한, 발명재8 의 경도는 약 33.5 GPa로 측정되었으며, 표면 거칠기는 1.43nm 였다.
- [0105] 한편, 도 8에서 보는 바와 같이, Si 원자비율이 0.135(13.5%)일 때의 성분조성비를 갖는 발명재10으로 제조한 박막은 발명재 8에 비해 매우 미세한 박막으로 나타났으며, 그 표면(도 8의 도면부호 310)도 매우 우수한 조도 를 갖는 것을 확인하였다. 또한, 발명재10의 경도는 약 23.4 GPa로 측정되었으며, 표면 거칠기는 0.71nm 였다. 이처럼, Si 원자비율이 커질수록 경도는 다소 감소하나 표면조도가 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0106] 한편, 도 9는 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재로 코팅하여 형성된 박막층의 마찰계수를 종래의 박막층 의 마찰계수와 비교한 시험결과를 도시한 도면이다. 즉, Si가 미합성된 기존재인 CrZrN과 본원의 일 실시예에 따른 발명재4를 동일한 마모시험 조건에서 시험하여 그 마찰계수 및 윤활성을 비교 시험하여 본 결과를 나타낸 그래프가 도 9이다.
- [0107] 도 9와 관련한 마모시험조건은 다음과 같다
- [0108] ◎ 시편: AISI H13 강 위에 1.5 $\mu$ m 박막 증착
- [0109] ◎ 상대재: Al2O3 ball
- [0110] ◎ 하중: 5N
- [0111] ◎ 회전속도: 0.24 m/sec
- [0112] ◎ 온도: 상온(25 $\pm$ 1°C) 또는 500°C
- [0113] ◎ 실험환경: 대기중(비교습도: 50 and 90%)
- [0114] 도 9에 나타난 바와 같이, 발명재4의 경우 모두 마모율이 낮아 고경도를 갖는 것으로 알려진 종래재인 CrZrN 보 다 상온(R.T.) 및 고온(500°C)에서 마찰계수가 낮게 나타남을 확인하였다. 이에 따라, 동일한 하중을 가하더라도 기존재보다 낮은 마찰계수를 갖는 발명재4의 박막에 더 적은 하중이 가해질 수 있는 고윤활 특성이 확보될 수 있다.
- [0115] 이러한 시험결과에 따르면, 본원의 발명재(다기능성 코팅재)는 22 GPa 내지 34 GPa 가량의 높은 경도값을 유지 하면서도, 마찰계수도 고온에서 0.45 이하로 낮출 수 있다. 이처럼 본원에 의하면, 종래의 CrZrN 박막에 비해 500 °C이상의 고온에서 마찰계수를 52% 이상 감소시킬 수 있어, 종래의 경질코팅의 한계를 극복하고 윤활박막으 로 대표되는 DLC의 단점인 온도 문제도 해결할 수 있다. 따라서, 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재는 고온의 금형 코팅, 고윤활성이 요구되는 제품 등에 효과적으로 적용될 수 있다.
- [0116] 한편, 도 10 및 도 11은 본원의 일 실시예에 따른 다기능성 코팅재의 각종 물성을 Si 의 원자비율(at.%)을 달리 하며 비교한 시험결과를 도시한 도면이다. 즉, 표 2의 발명재8 내지 발명재10의 각종 물성을 상호 비교한 시험

결과를 도 10 및 도 11에 도시하였다.

- [0117] 구체적으로, 도 10의 (a)는 상온에서의 발명제8 내지 발명제10 각각의 Si 원자비율에 따른 경도(hardness), 탄성계수(elastic modulus) 및 소성변형저항성(plastic deformation resistance)을 도시한 그래프이고, 도 10의 (b)는 500 °C에서의 발명제8 내지 발명제10 각각의 Si 원자비율에 따른 경도(hardness), 탄성계수(elastic modulus) 및 소성변형 저항성(plastic deformation resistance)을 도시한 그래프이다.
- [0118] 도 10의 (a) 및 (b)를 참조하면, Si 원자비율이 4.9 at.%인 경우(표 2의 발명제8), 상온(도 10의 (a) 참조)에서는 박막층의 경도, 탄성계수 및 소성변형 저항성이 높은 편이지만, 500 °C(도 10의 (b) 참조)에서는 박막층의 경도, 탄성계수 및 소성변형 저항성이 모두 급격히 저하되고 있음이 확인된다. 반면에, Si 원자비율이 9.6 at.% 및 13.5 at.%인 경우(표 2의 발명제9 및 발명제10), 상온 및 500 °C에서 박막층의 경도, 탄성계수 및 소성변형 저항성이 크게 차이가 없으며, 오히려 500 °C에서 박막층의 경도, 탄성계수 및 소성변형 저항성이 조금 더 높은 값을 나타내었다.
- [0119] 이와 같이, 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막으로서, Si 원자비율이 9.6 at.% 내지 13.5 at.%인 다기능성 코팅재를 통해, 마모율이 극히 적은 고경도 박막층이 형성될 수 있으며, 500 °C의 고온에서도 경도, 탄성계수 및 소성변형 저항성과 같은 기계적인 특성들이 소정 이상 유지될 수 있어, 종래 대비 매우 높은 고내열 및 고경도 특성을 가질 수 있고, 이에 따라 고온의 금형 코팅 등에 효과적으로 적용될 수 있다.
- [0120] 다음으로, 도 11의 (a)는 상온에서의 발명제8 내지 발명제10 각각의 마찰계수(friction coefficient)를 도시한 그래프이고, 도 10의 (b)는 500 °C에서의 발명제8 내지 발명제10 각각의 마찰계수를 도시한 그래프이다.
- [0121] 도 11의 (a) 및 (b)를 참조하면, Si 원자비율이 4.9 at.%인 경우(표 2의 발명제8), 상온(도 11의 (a) 참조)에서는 박막층의 마찰계수가 낮은 편이지만, 500 °C(도 10의 (b) 참조)에서는 박막층의 마찰계수가 급격히 상승되고 있음이 확인된다. 반면에, Si 원자비율이 9.6 at.% 및 13.5 at.%인 경우(표 2의 발명제9 및 발명제10), 상온보다 500 °C에서 박막층의 마찰계수가 오히려 더 낮게 측정되었다.
- [0122] 이와 같이, 소정의 성분조성으로 이루어진 CrZrSiN 박막으로서, Si 원자비율이 9.6 at.% 내지 13.5 at.%인 다기능성 코팅재를 통해, 마모율이 극히 적은 고경도 특성을 가지면서도 500 °C와 같은 고온에서 낮은 마찰계수의 유지를 통한 고온화 특성을 나타낼 수 있는 박막층이 형성될 수 있다.
- [0123] 한편, 도 12는 기관 바이어스 전압의 변화에 따른 증착한 CrZrSiN 박막의 표면을 FE-SEM을 이용하여 분석한 결과를 도시한 도면이다.
- [0124] 도 12를 참조하면, 기관 바이어스 전압을 인가하지 않을 경우 박막의 표면이 기관 바이어스 전압을 가하였을 때에 비해 거친 것을 확인할 수 있다. 이는 스퍼터링 공정에서 박막이 형성될 때 생기는 현상으로 이해할 수 있다. 스퍼터링 공정 시, 타겟 표면으로부터 떨어져 나온 입자들은 기관 표면에 도달할 때, 일정한 방향성을 가지고 도달하지 않는다. 입자가 쌓이기 시작하면 입자가 도달할 수 없는 영역이 생기게 되는데 이 효과를 그림자 효과라 한다. 기관 바이어스 전압을 가해줄 때는 기관에 도착한 후에 표면이동도가 높기 때문에 그림자 효과가 사라지므로 표면이 거칠지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0125] 도 13은 0 V, -100 V, -200 V의 기관 바이어스 전압을 각각 가한 CrZrSiN 박막의 경도 및 탄성계수를 나타낸 그래프이다.
- [0126] 기관바이어스 전압에 따른 기계적 물성을 분석하기 위하여 0, -100, -200 V의 기관바이어스 전압을 가한 CrZrSiN 박막을 Fischer scope를 이용하여 분석하였으며, 각각의 경도와 탄성계수를 도 13에 나타내었다. 기관 바이어스 전압이 -100 V 일 때, 5:1 분할타겟에서는 최대 35 GPa, 3:1 분할타겟에서는 최대 27 GPa를 나타내었다. 기관바이어스 전압이 높아짐에 따라 박막의 치밀도가 높아지게 되며 이로 인해 박막의 경도가 높아지는 것으로 판단된다.
- [0127] 도 14a 및 도 14b는 CrZrSiN 박막을 furnace에 넣어 30분간 어닐링(annealing) 한 후에 경도를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 구체적으로, 도 14a는 5:1 분할타겟을 사용한 경우의 경도 측정 결과 그래프이고, 도 14b는 3:1 분할타겟을 사용한 경우의 경도 측정 결과 그래프이다.
- [0128] 도 14a에 나타난 바와 같이, 5:1 분할 타겟을 사용한 경우 500 °C는 물론이고, 800 °C까지 25 GPa이상의 경도값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 14b에 나타난 바와 같이, 3:1 분할 타겟을 사용한 경우 어닐링 초기의 경도값은 5:1 분할 타겟에 비해 다소 낮은 편이지만, 1000 °C까지도 초기 경도와 크게 차이 나지 않는 경도가 유지됨을 확인할 수 있다. 종래의 CrZrN 박막과 대비하였을 때, 본원의 CrZrSiN 박막의 고내열성은 박막

내에 비정질상이 존재한다는 차이점에 의해 발현되는 것이라 판단된다. 기본적으로 박막이 산화 될 때에는 산소이온이 박막 내에서 확산되면서 산화반응을 일으키게 되는데, 산소이온은 주로 결정립계를 통하여 이동하게 된다. 하지만 CrZrSiN 박막에는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>라는 비정질상이 존재하고, 비정질상에는 결정립계가 존재하지 않으므로 종래의 CrZrN 박막에 비하여 상대적으로 산소이온이 이동하기 어려워진다. 이러한 이유로 인해 본원의 CrZrSiN 박막은 상대적으로 높은 내열성을 갖게 되는 것으로 판단된다.

- [0129] 또한, 도 14a 및 도 14b에 나타난 바와 같이, 500 °C를 초과하는 고온에서도 -100 V의 기관 바이어스 전압을 가한 CrZrSiN 박막의 경도가 대체적으로 가장 높게 유지되는 것으로 확인되었다.
- [0130] 이처럼 본원에 의하면, 도 10에서 확인한 500 °C에서는 물론이고, 800 °C 이상의 높은 온도에서도 경도가 일정 수준 이상 유지될 수 있는 고내열성의 박막이 구현될 수 있다.
- [0131] 도 15는 0 V, -100 V, -200 V의 기관 바이어스 전압을 각각 가한 CrZrSiN 박막에 대한 밀착력을 정량적으로 분석하기 위하여 스크래치 테스트를 실시한 결과를 도시한 도면이다.
- [0132] 도 15를 참조하면, 기관바이어스 전압에 따른 CrZrSiN 박막에 대한 밀착력을 정량적으로 분석하기 위하여 스크래치 테스트를 실시하였다. 이 때 사용한 시편은 고속도강(SKD55)으로 시편의 경도는 약 10 GPa이다. 인터레이어로는 Cr/CrN 층을 1 μm 증착하였다. 본 실험에서는 Rockwell C diamond stylus가 시편 위를 10 mm/min의 속도로 이동하면서 인가하중은 0에서 100 N 까지 증가시켰다. 스크래치 테스트가 끝난 후 스크래치 트랙을 광학 현미경을 이용하여 분석하였으며 최초로 박막이 스크래치 트랙 안에서 박리될 때(Lc3) 를 밀착력이라고 정의하였다.
- [0133] 5:1 분할타겟을 이용하여 박막의 기관바이어스를 변화시키며 박막을 증착하였을 때, -100 V에서 36 N으로 가장 높은 밀착력을 나타내었다. 0 과 200 V의 경우에는 8 N의 밀착력을 갖는 것으로 확인 되었지만 도 15에서 관찰된 것처럼 스크래치 후 형상이 매우 다른 것으로 분석되었다.
- [0134] 기관바이어스가 인가되지 않았을 경우에는 박막의 스크래치 트랙 주변에서 chipping이 일어났으며 이는 scratch failure mode에 따르면 wedging spallation으로 판단된다.
- [0135] -100 V에서는 트랙 주변에 작은 크랙들이 발생하는 buckling crack, -200 V에서는 트랙 주변에 박막들이 완전히 박리되는 gross spallation이 발생하였다. 이는 기관 바이어스 전압이 박막의 밀착력에 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 기관 바이어스 전압이 인가되면 기관표면에 스퍼터링된 타겟의 입자가 박히게 되는 anchoring effect가 발생하게 되는데, 이로 인해 기관 바이어스 전압에 유무에 따라 박막의 밀착력과 scratch failure mode가 크게 달라지는 것으로 여겨진다.
- [0136] 한편, 기관 바이어스 전압이 일정 전압이상 강해지면 오히려 anchoring effect 가 사라지고 기관과 박막의 계면에 결합력이 떨어지는 현상이 생기게 되고 이로 인해 스크래치 테스트 후 심한 박리현상이 발생하는 것으로 여겨진다.
- [0137] 또한, 기관 바이어스 전압에 따른 CrZrSiN 박막의 표면조도의 변화를 살펴보면, 기관 바이어스 전압을 인가하지 않았을 때 3.5 nm로 가장 높은 표면조도 값을 나타내었다. 즉, 기관 바이어스 전압이 높아질수록 CrZrSiN 박막의 표면조도는 낮아지는 경향을 나타내었다. 구체적으로, -100 V 일 때 0.8 nm -200 V 일 때 0.2 nm 를 나타내었다.
- [0138] 이와 같은 결과가 나타난 이유는 표면이동도의 변화 때문이라고 판단된다. 표면이동도는 스퍼터링된 입자가 표면에 도달했을 때, 가지고 있는 에너지를 이용하여 표면을 따라 이동하는 정도를 말한다. 표면이동도가 작을 때에는 도달한 위치에 머무르게 되지만 표면이동도가 충분할 때에는 다른 입자들이 있는 위치로 도달하여 일정한 결정을 이루게 된다. 하지만 표면이동도가 너무 높을 시에는 리스퍼터링 되거나 이미 결정을 이룬 입자들과 충돌하여 손상을 입히게 된다. 또한 기관바이어스 전압을 인가하지 않았을 때 입자가 도달할 수 없는 그림자 효과가 일어나게 되어 박막의 표면조도가 높아지게 된다.
- [0139] 도 16은 질소 분압이 1.2 mtorr, 1.6 mtorr, 2.0 mtorr 및 2.4 mtorr인 경우의 CrZrSiN 박막의 단면을 도시한 도면이다.
- [0140] 도 16은 FE-SEM을 이용하여 CrZrSiN의 박막의 단면을 분석한 결과이다. 모든 조건에서 CrZrSiN 박막은 각각 45 분 증착하였다. 도 16에서, 질소분압이 증가함에 따라 박막의 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 박막의 증착속도는 최대 80 nm/min에서 40 nm/min으로 감소하였다.

- [0141] 박막의 증착속도가 감소한 이유는 두 가지로 볼 수 있다. 첫 번째로는 사용하는 가스에 따라 스퍼터율이 변하기 때문이다. 본 실험에서는 아르곤 가스와 질소 가스를 사용하여 공정분압을 4.6 mtorr로 고정시킨 후 질소 분압을 조절하여 실험을 진행하였다. 따라서 질소 분압이 1.2 mtorr 일 경우에는 아르곤 분압이 3.4 mtorr로 높아지게 되는데, 아르곤은 비활성기체이므로 반응성 기체인 질소보다 스퍼터율을 높일 수 있기 때문에 박막의 증착속도가 높아지는 것이다. 반면에 질소가스 분압이 2.4 mtorr 일 경우에는 아르곤 가스분압이 2.2 mtorr 이므로 상대적으로 증착속도가 감소하는 것으로 판단된다. 다른 이유로는 스퍼터링 공정 시, 타겟 표면에 질화물이 형성되어 증착속도를 낮추는 경우이다. 질소가스를 주입하였을 때 금속타겟을 사용하게 되면 그 표면 위에 질화물이 형성되게 되는 데 질화물의 스퍼터율을 금속일 때에 비해 낮기 때문에 상대적인 박막의 증착속도가 낮아지는 것으로 판단된다.
- [0142] 도 17은 질소 분압이 1.2 mtorr 및 2.4 mtorr인 경우의 CrZrSiN 박막 내부의 평면 사진이다.
- [0143] 그림과 같이 scanning transmission electron microscopy(STEM)을 이용하여 CrZrSiN 박막의 평면을 분석한 결과를 분석한 결과 박막 내에 결정상과 비정질상의 분포를 명확하게 확인 할 수 있다. Fig.4.13과 같이 STEM을 통하여 박막의 결정질 상을 나타내는 부분과 박막의 비정질 상을 나타내는 검은 부분을 구별할 수 있다. 질소분압이 낮을 때에는 전체적으로 결정질 상도 작고 그것들을 주변을 감싸고 있는 비정질상도 얇게 나타난다. 하지만 질소분압이 높아질 경우에는 비정질상이 보다 두껍게 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0144] 도 18은 질소 분압에 따른 기계적 물성을 분석하기 위하여 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 mtorr의 질소 분압을 이용해 증착한 CrZrSiN 박막을 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0145] 질소 분압에 따른 기계적 물성을 분석하기 위하여 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 mtorr의 질소분압을 이용해 증착한 CrZrSiN 박막을 Fischer scope를 이용하여 분석하였으며, 각각의 경도와 탄성계수를 도 18에 나타내었다. 질소 분압이 1.2 mtorr 일 때 최대 38 GPa를 나타내었다. 질소 분압이 늘어남에 따라 CrZrSiN 박막의 경도는 점점 낮아지는 경향을 보여 2.4 mtorr일 때 최소 30 GPa의 경도값을 나타내었다. 탄성계수 또한 질소분압이 가장 낮은 1.2 mtorr에서 280 GPa를 나타냈고 2.4 mtorr에서는 230 GPa으로 낮아졌다.
- [0146] 이와 같이 질소 분압이 증가함에 따라 CrZrSiN 박막의 전체적인 경도가 낮아지는 이유는 나노복합구조체 내에 결정상과 비정질상에 비율에 따른 영향으로 판단된다. 일반적으로 나노복합구조체 내에서 나노결정상들은 전위의 생성을 어렵게 하며 나노결정상과 비정질상의 계면은 결정립계 활강을 막는 역할을 한다. 또한 나노복합구조체에 나노결정사이에 얇은 비정질층에 의하여 소성변형과 크랙의 성장을 막아주는데 이를 interface strain strengthening effect라 한다. 비정질층이 얇을 때에는 이 효과에 의해 높은 경도를 보이지만 비정질층이 두꺼워 질수록 점점 효과를 잃어가며 동시에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>층 자체의 낮은 경도로 인하여 박막의 전체 경도가 낮아지는 것으로 판단된다. STEM 결과에서 확인한 것처럼 질소 분압이 높아짐에 따라 비정질층이 뚜렷하게 형성되며 질소분압이 낮을 때에 비해 두꺼운 층을 형성하여 interface strain strengthening effect가 감소하는 것으로 판단된다.
- [0147] 이처럼 본원에 의하면, CrZrN 박막 구조에 Si를 소정의 비율로 첨가시킴으로써 본원에서 해결하고자 하는 바인 고경도 특성을 가짐과 동시에 고온 분위기에서도 쉽게 마모되지 않고, 윤활성도 매우 우수하여 상대재의 마모를 극소화시킬 수 있는 다기능성 코팅재가 제공될 수 있다.
- [0148] 다시 말해, 본원은 기존 고경도 고윤활성 코팅이 갖는 장점과 고온 안정성을 동시에 보유하여 기존의 경질 박막의 한계와 윤활 박막으로 대표되는 DLC(Diamond Like Carbon) 박막이 갖는 온도에 대한 제약을 극복하고 환경 친화적이면서 우수한 기계적 특성을 유지할 수 있는 다기능성의 코팅재 및 이러한 코팅재를 통한 다기능성의 박막층을 형성하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.
- [0149] 또한, 본원은 공구 및 금형의 기계적 특성 및 내구성 향상을 위한 금속 표면처리 기술에 관한 것으로서, 환경 친화적이며 우수한 기계적 특성을 나타내는 플라즈마 코팅으로 기존의 많은 공구에 적용되어 온 TiN, Ti(C,N), (Ti,Al)N, CrN, (Cr,Al)N 등의 고경도 화합물 코팅들을 대체할 수 있으며, 윤활성이 뛰어나나 고온 안정성이 부족한 DLC(Diamond Like Carbon) 박막을 대체하여 고온 분위기의 윤활 제품에 적용되어 사용될 수 있다.
- [0150] 이상 살펴본 바와 같이, 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실

시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

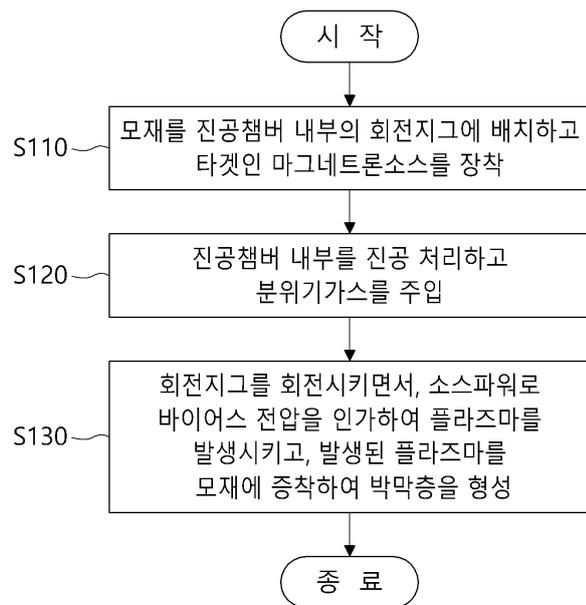
[0151] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

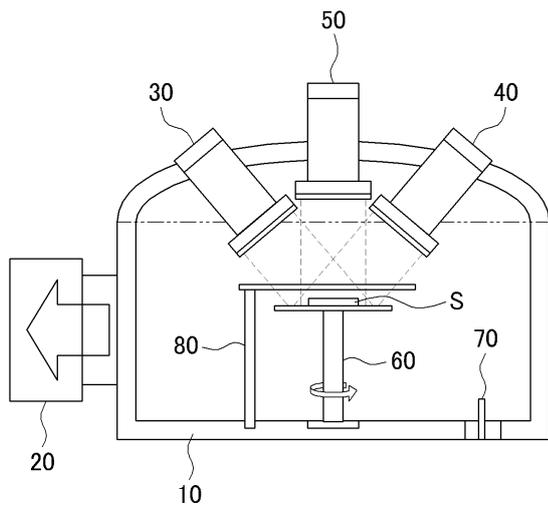
- [0152]
- |                      |             |
|----------------------|-------------|
| 10: 진공챔버             | 20: 진공펌프    |
| 30: Cr 증착원           | 40: Zr 증착원  |
| 50: Si 증착원           | 60: 회전지그    |
| 70: 유량조절부            | 80: 셔터      |
| 130: Cr-Zr 증착원(분할타겟) | 140: Si 증착원 |
| 230: Cr-Zr-Si 증착원    |             |

**도면**

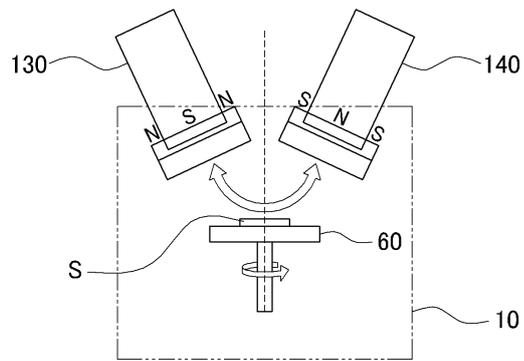
**도면1**



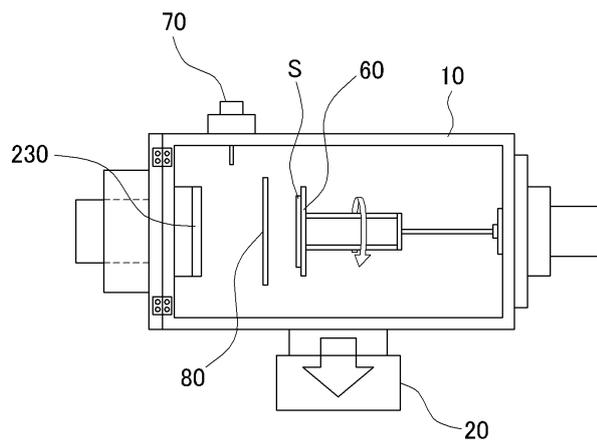
도면2



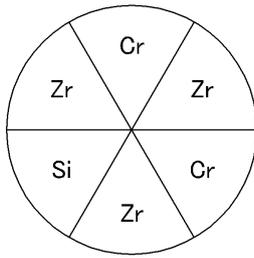
도면3



도면4

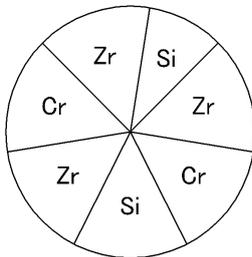


도면5a



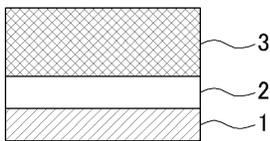
Cr : Zr = 2 : 3  
 (Cr+Zr) : Si = 5 : 1  
 (vol.%)

도면5b

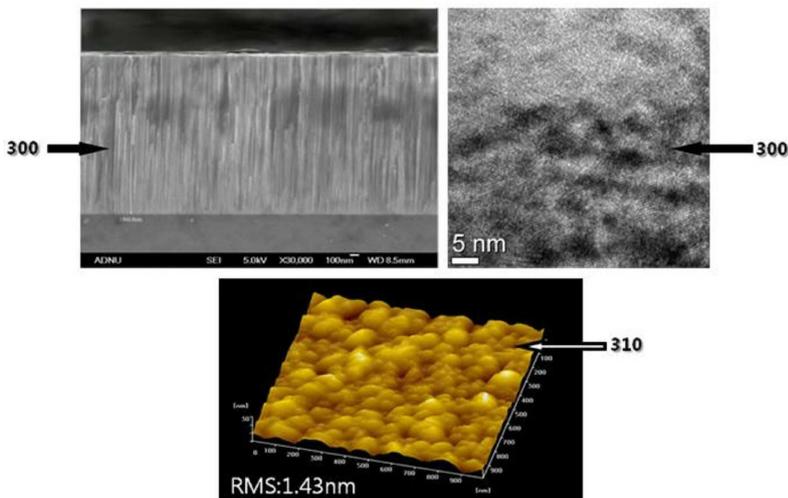


Cr : Zr = 2 : 3  
 (Cr+Zr) : Si = 3 : 1  
 (vol.%)

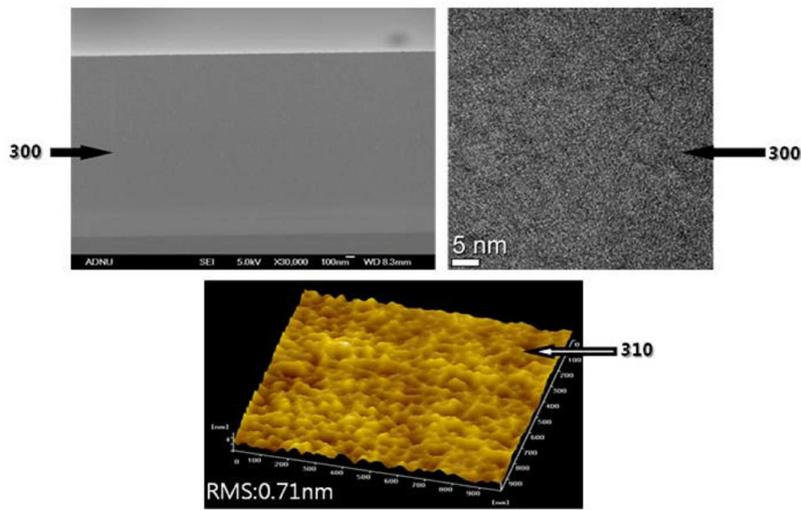
도면6



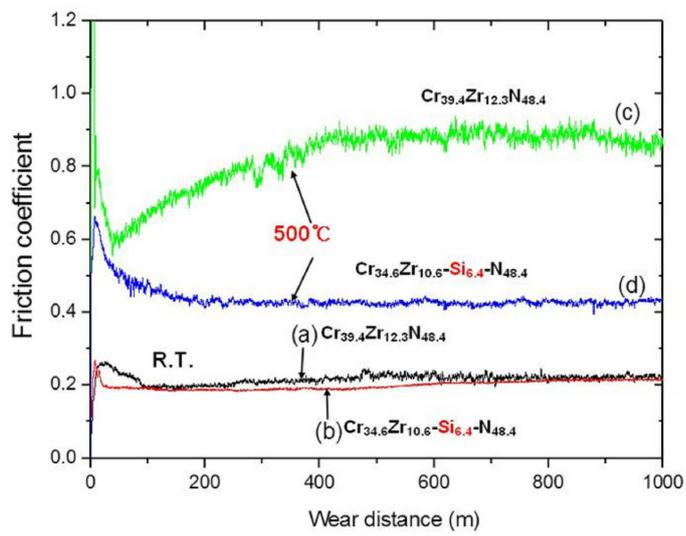
도면7



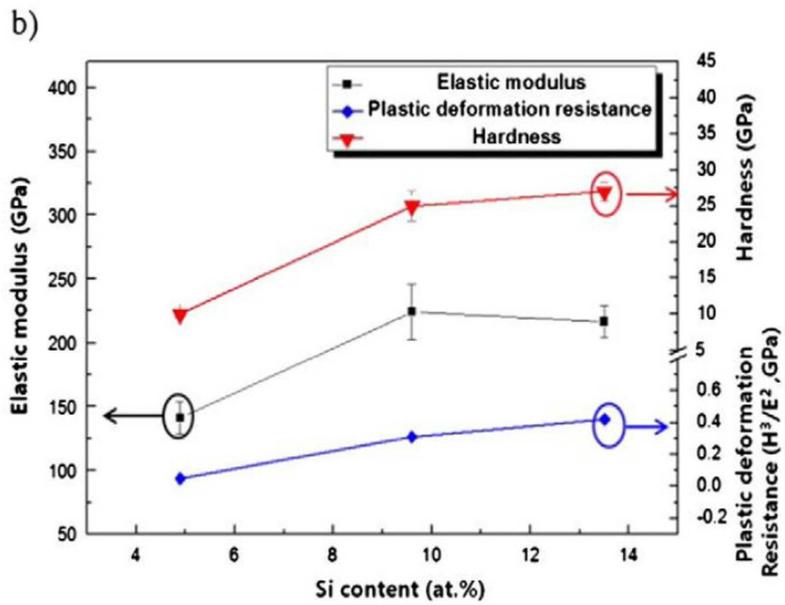
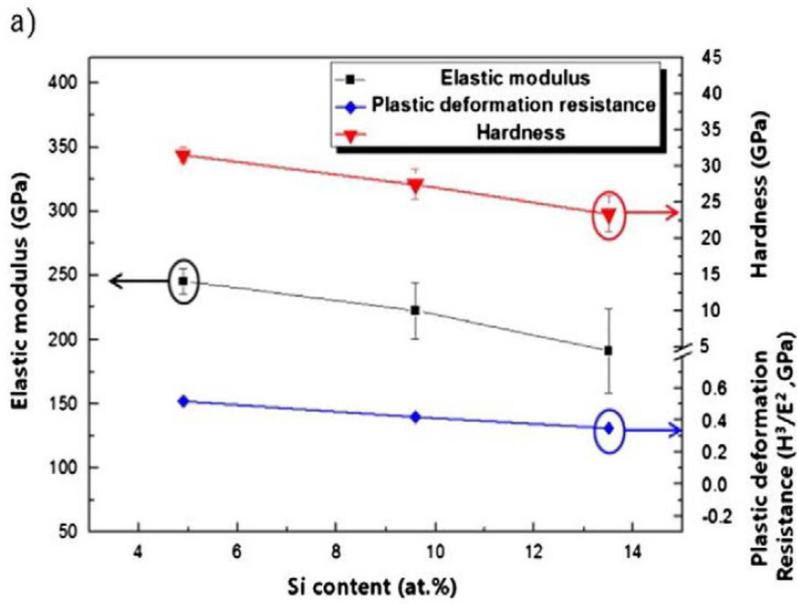
도면8



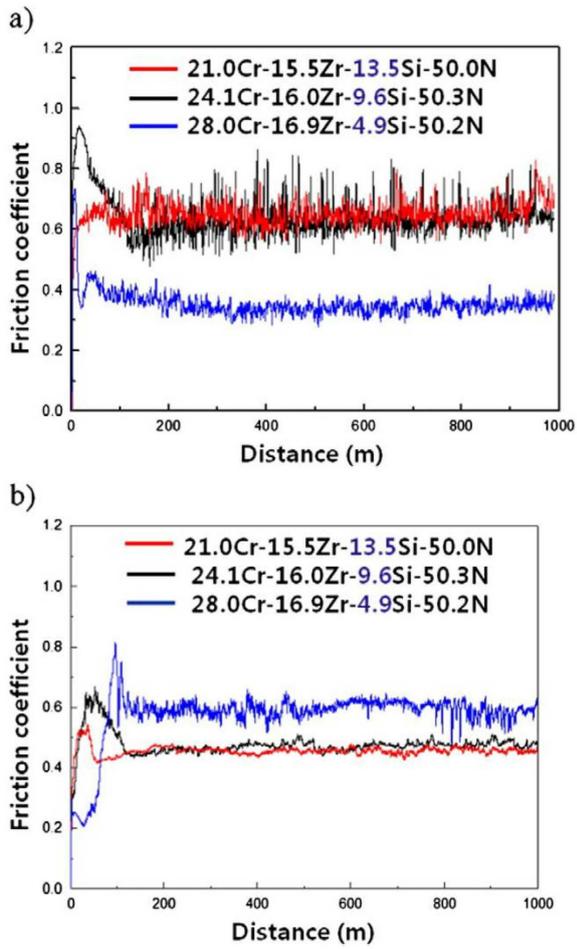
도면9



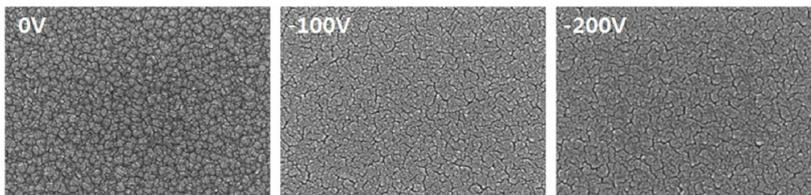
도면10



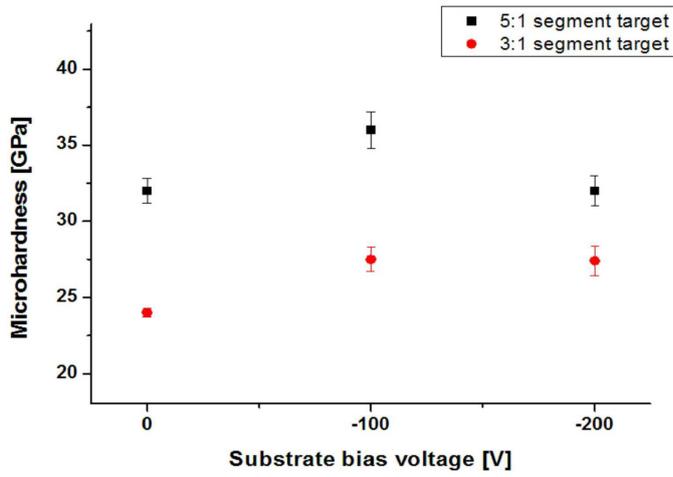
도면11



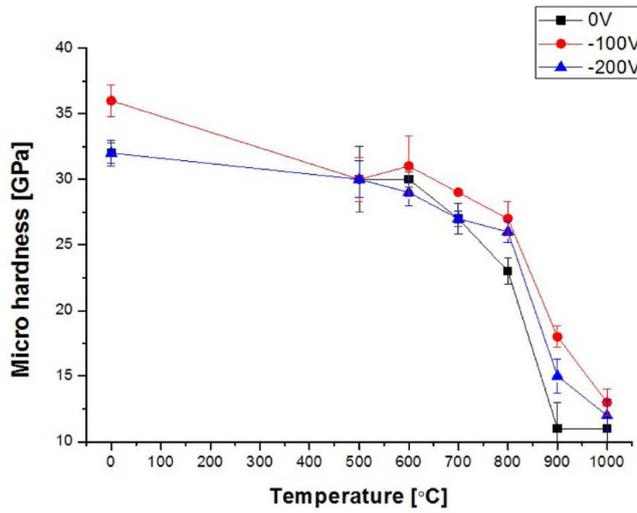
도면12



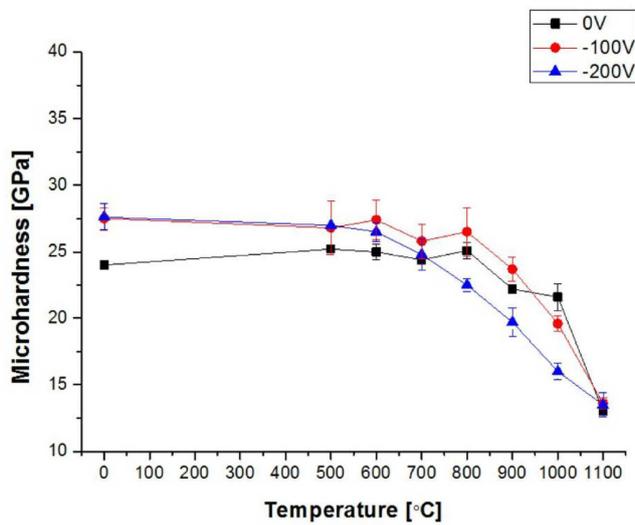
도면13



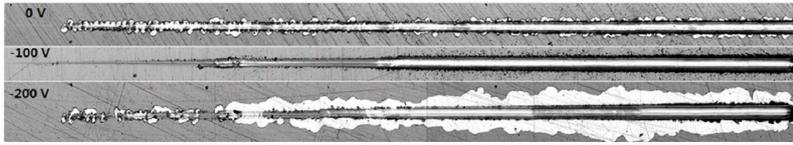
도면14a



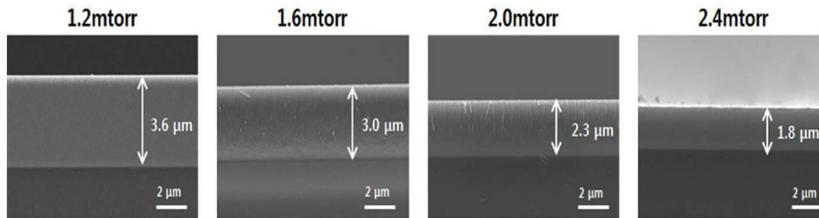
도면14b



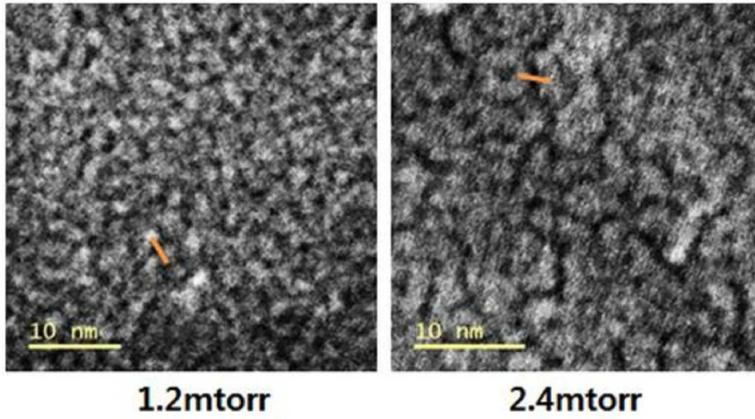
도면15



도면16



도면17



질소분압 [mtorr]	결정질 크기 [nm]	비정질 두께 [nm]
1.2	2.3±0.4	0.5±0.2
2.4	4.5±0.9	1.0±0.2

도면18

