

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 8월 21일 (21.08.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/126388 A1

- (51) 국제특허분류:
C23C 14/35 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/001161
- (22) 국제출원일: 2014년 2월 12일 (12.02.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0014911 2013년 2월 12일 (12.02.2013) KR
10-2013-0109509 2013년 9월 12일 (12.09.2013) KR
- (71) 출원인: 한국기초과학지원연구원 (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE) [KR/KR]; 305-806 대전시 유성구 과학로 169-148 (어은동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김영우 (KIM, Young-Woo); 445-752 경기도 화성시 동탄반석로 71, 446 동 1801호 (반송동, 솔빛마을 쌍용에가아파트), Gyeonggi-do (KR). 김대철 (KIM, Dae Chul); 573-728 전라북도 군산시 수송동로 105, 509 동 1304호 (수송동, 수송제일오투그란데 2차아파트), Jeollabuk-do (KR). 유석재 (YOO, Suk Jae); 305-761 대전시 유성구 엑스포로 448, 303 동 1601호 (전민동, 엑

스포아파트), Daejeon (KR). 한승희 (HAN, Seunghye); 136-724 서울시 성북구 월곡로 14길 26, 105동 901호 (하월곡동, 월곡래미안루나밸리아파트), Seoul (KR). 문선우 (MOON, Sunwoo); 150-801 서울시 영등포구 당산로 18길 19 (당산동 1가), Seoul (KR). 김성민 (KIM, Sungmin); 136-744 서울시 성북구 솔샘로 24길 15, 109동 702호 (정릉동, 정릉 e-편한세상아파트), Seoul (KR).

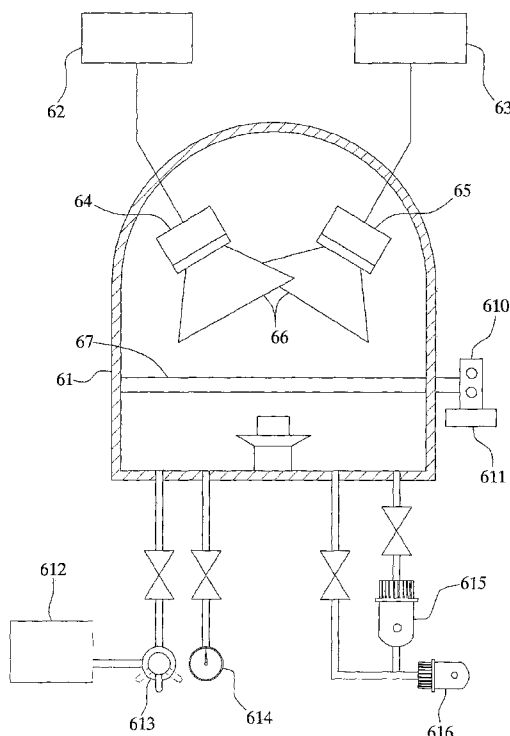
(74) 대리인: 남건필 (NAM, Kun-pil) 등; 153-706 서울시 금천구 가산디지털2로 53, 한라시그마밸리 303호 (가산동), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYCARBONATE BLOCKING ULTRAVIOLET RAYS AND HAVING IMPROVED HARDNESS AND WEAR RESISTANCE

(54) 발명의 명칭 : 자외선 차단 및 경도 및 내마모성이 향상된 폴리카보네이트



(57) Abstract: An aluminum-silicon-nitride film deposition apparatus for improving surface hardness and wear resistance of a polycarbonate material, according to the present invention, comprises a vacuum bath for depositing a thin film by using magnetron sputtering; a pulsed direct current power supply for applying direct current or pulsed direct current power to aluminum and silicon sputtering targets mounted on a deposition source of magnetron sputtering; a plasma produced by the sputtering targets mounted on the deposition source; an RF antenna inserted into the inside of the vacuum bath so as to plasmarize a gas; a conductive sample-mounting board for mounting a sample which is deposited on the inside of the vacuum bath; an RF power supply for supplying a power source to the RF antenna; a high vacuum turbo pump for maintaining high vacuum on the inside of the vacuum bath; a vacuum gauge for measuring the degree of vacuum on the inside of the vacuum bath; and a gas flow control unit for controlling the flow rates of argon (Ar) and nitrogen (N₂) gases used for producing the plasma; thus, the apparatus has the effect of improving surface hardness and wear resistance.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면

[다음 쪽 계속]

WO 2014/126388 A1



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치는 마그네트론 스퍼터링을 이용한 박막 증착을 위한 진공조, 마그네트론 스퍼터링의 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟에 직류 또는 펄스직류 전력을 인가하기 위한 펄스직류 전원장치, 증착원에 장착된 스퍼터링 타겟에 의해 발생하는 플라즈마, 진공조 내부에 인입되어 가스를 플라즈마화 하기 위한 RF 안테나, 진공조 내부에서 증착되는 시료를 장착하기 위한 전도성 시료 장착대, RF 안테나로 전원을 공급하는 RF 전원장치, 진공조 내부의 고진공을 유지하기 위한 고진공용 터보 펌프, 진공조의 내부의 진공도를 계측하는 진공 게이지, 및 플라즈마 발생에 이용되는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)가스의 유량을 조절하는 가스유량 조절부를 포함하여, 표면 경도 및 내마모성을 향상시키는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 자외선 차단 및 경도 및 내마모성이 향상된 폴리카보네이트

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착방법 및 그 장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 박막 증착을 위한 증착원으로 사용되고 있는 마그네트론 스퍼터링 증착원에 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟을 장착하고, 진공조 내에 비활성 기체인 아르곤과 반응성 기체인 질소 가스를 동시에 인입하여 반응성 스퍼터링 방식으로 고경도 투명막인 알루미늄-실리콘-질화막을 폴리카보네이트 소재의 표면에 증착함으로써, 차량용 유리를 대체할 수 있는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착방법 및 그 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리카보네이트는 내충격도가 높고 무게가 가벼워 자동차 유리 등을 대체하여 사용할 수 있으나, 낮은 경도, 낮은 내마모성, 자외선에 의한 열화 및 변색 현상 등이 문제가 되고 있다. 따라서 경도 및 내마모성의 향상, 자외선에 의한 열화 및 변색 현상 등의 보완을 위해, 그 표면에 투명한 하드 코팅층을 형성하는 것이 필요하다.
- [3] 이를 위하여, 폴리카보네이트 표면에 점착력이 있는 시트를 부착시켜 코팅층을 형성하는 기술, 딥 코팅(Dip coating) 등과 같은 도장법을 이용하여 폴리카보네이트 표면에 유기물질로 이루어진 코팅층을 형성하는 기술이 많이 활용되고 있다.
- [4] 그러나 유기물 코팅법에 의해 제조된 코팅층은 경도, 내마모성 등의 개선에 한계가 있다는 점에서 최근 PVD, PECVD와 같은 증착법으로 무기물 코팅층을 형성하는 기술이 연구되고 있다.
- [5] 특히 하드코팅 막과 폴리카보네이트와의 접합력이 좋지 않아 중간층을 형성하고, 여러 가지 기능을 구현하기 위해 다층막을 PECVD로 형성하는 기술이 사용되고 있다.
- [6] [특허문헌 1](미국특허, 2007026235, Glazing system for behicle tops and windows)이 종래기술로서 검색된다. 이 기술은 다른 재료를 코팅한 후 자외선 차단을 위한 막을 습식 공정을 통해 형성시킨 후, PECVD 방법으로 표면에 $\sim 5\mu\text{m}$ 두께의 실리콘 산화막 또는 알루미늄 산화막을 형성하여 내마모성 하드 코팅막을 증착하는 기술이 활용되고 있다.
- [7] 다른 기술로서, [특허문헌 2](미국특허, 2008083186, Polycarbonate glazing system and method for making the same)이 검색되지만, 이러한 코팅방법은

다층구조를 위해 많은 공정이 필요하여 경제성 확보에 어려움이 있다.

- [8] 또한 초단파 플라즈마를 이용한 PECVD 증착에 관한 연구도 진행중에 있으나 특성이 좋지 못하다. [비특허문헌 1](Thin Solid Films 502 (2006) 270-274, Hard coatings by plasma CVD on polycarbonate for automotive and optical applications)이 참조된다.
- [9] [선행기술문헌]
- [10] [특허문헌]
- [11] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0337483호(2002.05.08)

발명의 상세한 설명

- [12] 따라서, 본 발명은 폴리카보네이트 소재의 낮은 경도와 취약한 내마모 특성을 보완하기 위해 고안된 것으로, 폴리카보네이트 소재 표면에 다기능성, 고경도의 투명한 3원계 박막인 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하여 폴리카보네이트 소재의 표면경도를 증가시키고, 내마모 특성을 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착방법 및 그 장치를 제공하는 것에 목적이 있다.
- [13] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 방법은 (a)마그네트론 스퍼터링을 이용한 박막 증착을 위한 진공조 내부에 위치한 전도성 시료 장착대에 시료로 실리콘 웨이퍼 또는 폴리카보네이트 기판을 장착하는 단계, (b) 고진공용 터보 펌프와 터보 펌프의 가동을 돕는 저진공 펌프로 진공조 내부의 진공도를 고진공 영역까지 빼기하는 단계, (c) 마그네트론 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟의 작동을 위하여 가스유량 조절장치에 의해 비활성화 가스인 아르곤(Ar)과 반응성 기체인 질소(N₂)를 진공조 내부로 인입하여, 진공조 내부의 압력을 조절하는 단계; 진공조 내부의 RF안테나에 RF전력을 인가하여, (c)단계에서 인입된 가스의 플라즈마를 형성시키는 단계, 및 (e) 플라즈마 형성 후, 알루미늄 금속 타겟과 실리콘 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에 직류, 또는 펄스직류 전원장치에 의한 펄스직류 전력을 인가하여 박막 증착을 위한 플라즈마를 발생시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [14] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치는 마그네트론 스퍼터링을 이용한 박막 증착을 위한 진공조, 마그네트론 스퍼터링의 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟에 직류 또는 펄스직류 전력을 인가하기 위한 펄스직류 전원장치, 증착원에 장착된 스퍼터링 타겟에 의해 발생되는 플라즈마, 진공조 내부에 인입되어 가스를 플라즈마화 하기 위한 RF 안테나, 진공조 내부에서 증착되는 시료를 장착하기 위한 전도성 시료 장착대, RF 안테나로 전원을 공급하는 RF전원장치, 진공조 내부의 고진공을 유지하기

위한 고진공용 터보 펌프, 진공조의 내부의 진공도를 계측하는 진공 게이지, 및 플라즈마 발생에 이용되는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)가스의 유량을 조절하는 가스유량 조절부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [15] 한편, 본 발명자들은 상기한 문제점을 인식하고, 본원 발명을 통해, 이중의 얇은 막으로 높은 경도와 내마모성, 자외선 차단 특성을 구현하는 다기능성 박막 증착 기술을 제공하고자 하였다.
- [16] 따라서 본 발명은 폴리카보네이트 소재가 경도가 낮고, 마모량이 높으며, 자외선에 의한 열화 및 변색 현상이 발생하는 것을 보완하기 위한 목적으로, 폴리카보네이트 표면에 자외선 차단을 위한 수소화된 실리콘 질화막을 증착하고, 그 위에 고경도 투명 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하여 경도를 증가시키고, 마모량을 감소시키기 위한 박막 증착 방법 및 그 장치에 관한 것이다.
- [17] 일 측면으로서, 본 발명은, 높은 경도, 내마모성 및 자외선 차단 특성을 향상시키기 위해, 일면 또는 양면에 증착된 수소화된 실리콘 질화막(Hydrogenated Silicon Nitride: SiN:H); 및 상기 수소화된 실리콘 질화막 상에 증착된 알루미늄-실리콘-질화막(aluminum silicon nitride)을 포함하는 폴리카보네이트를 제공한다.
- [18] 상기 수소화된 실리콘 질화막은 자외선 차단 특성을 향상시키고, 상기 알루미늄-실리콘-질화막은 경도 및 내마모성을 향상시킨다.
- [19] 상기 수소화된 실리콘 질화막은, 실리콘 스퍼터링 타겟을 포함하는 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내 불활성 가스, 질소 및 수소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에 의해, 형성됨을 특징으로 한다.
- [20] 상기 알루미늄 실리콘 질화막은, 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟을 포함하는 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내 불활성 가스 및 질소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에 의해, 형성됨을 특징으로 한다.
- [21] 상기 증착 장치 내부 압력은 0.5 mTorr 내지 20 mTorr임을 특징으로 한다.
- [22] 상기 불활성 가스는, 아르곤임을 특징으로 한다.
- [23] 다른 측면으로서, 본 발명은, 높은 경도, 내마모성 및 자외선 차단 특성을 향상을 위해 폴리카보네이트 표면에 질화물을 증착시키는 방법을 제공한다.
- [24] 상기 방법은, 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치에 폴리카보네이트 기판 또는 실리콘 산화막이 형성되어 있는 폴리카보네이트 기판을 장착하는 단계; 상기 폴리카보네이트 기판에, 실리콘 스퍼터링 타겟으로부터 스퍼터링에 의해 수소화 실리콘 질화막을 증착하는 단계; 및 상기 수소화된 실리콘 질화막 상에, 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟으로부터 알루미늄 실리콘 질화막을 증착하는 단계를 포함한다.
- [25] 상기 수소화된 실리콘 질화막은 자외선 차단 특성을 향상시키고, 상기 알루미늄-실리콘-질화막은 경도 및 내마모성을 향상시킨다.

- [26] 상기 수소화된 실리콘 질화막 증착은 상기 증착 장치 내에 불활성 가스, 질소 및 수소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에 의함을 특징으로 한다.
- [27] 상기 알루미늄 실리콘 질화막 증착은, 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟을 포함하는 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내 불활성 가스 및 질소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에 의함을 특징으로 한다.
- [28] 상기 증착 장치 내부 압력은 0.5 mTorr 내지 20 mTorr임을 특징으로 한다.
- [29] 상기 불활성 가스는, 아르곤임을 특징으로 한다.
- [30] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착방법 및 그 장치는 폴리카보네이트 소재의 표면에 반응성 마그네트론 스퍼터링 증착 방법으로 다기능성 고경도 투명 알루미늄-실리콘-질화막을 증착함으로써 표면 경도 및 내마모성을 향상시키는 효과가 있다.
- [31] 또한, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착방법 및 그 장치에 의한 폴리카보네이트 소재를 차량의 전면 유리 등으로 사용할 수 있고, 또한 가벼운 천창(Skylight), 건물 및 거실, 공장 등의 채광판, 안전유리, 공공시설의 지붕 및 창, 방탄 및 방음벽, 공중전화박스, 실내칸막이, 실내외 사인보드 등 다양한 분야에 이용할 수 있는 효과가 있다.
- [32] 한편, 본 발명에 의하면, 폴리카보네이트 기관 표면에 수소화된 실리콘 질화막을 증착하여 자외선 차단 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있고, 그 위에 다시 고경도 투명 알루미늄-실리콘-질화막을 증착함으로써 경도 및 내마모성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있게 된다. 이를 통해 폴리카보네이트를 차량의 전면 유리 등으로 사용할 수 있고, 또한 가벼운 천창(Skylight), 건물 및 거실, 공장 등의 채광판, 안전유리, 공공시설의 지붕 및 창, 방음벽, 공중전화박스, 실내칸막이, 실내외 사인보드 등 다양한 분야에서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치의 구성도,
- [34] 도 2는 본 발명의 실시예 1의 실리콘 웨이퍼에 증착한 알루미늄-질화막, 실리콘-질화막, 알루미늄-실리콘-질화막의 경도 측정 결과도,
- [35] 도 3 (a)는 본 발명의 실시예 2의 폴리카보네이트 기관 소재에 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 시료의 마모 시험 결과도,
- [36] 도 3 (b)는 폴리카보네이트 기관 소재의 마모 시험 결과도,
- [37] 도 4의 (a) ~ (e)는 본 발명의 실시예 3의 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 유리 기관(Eagle 2000) 시료의 자외선-가시광선 영역 투과도 측정 결과도,

- [39] 도 4의 (f)는 막을 증착하지 않은 유리 기판(Eagle 2000) 시료의 자외선-가시광선 영역 투과도 측정 결과도, 및
- [40] 도 5는 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 방법 흐름도이다.
- [41] 도 6은 본 발명의 알루미늄-실리콘-질화막과 수소화된 실리콘 질화막의 증착을 위한, 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치를 예시한다.
- [42] 도 7는 본 발명의 실시예4의 실리콘 웨이퍼에 수소화된 실리콘 질화막을 증착한 시료의 경도 측정 결과, 실시예5의 실리콘 웨이퍼에 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 시료의 경도 측정 결과 및 실시예6의 실리콘 웨이퍼에 수소화된 실리콘 질화막을 증착하고 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 시료의 경도 측정 결과를 보여준다.
- [43] 도 8은 본 발명의 실시예4의 Eagle 2000 유리 기판에 수소화된 실리콘 질화막을 증착한 시료의 광투과율 측정 결과, 실시예5의 Eagle 2000 유리 기판에 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 시료의 광투과율 측정 결과 및 실시예 6의 Eagle 2000 유리 기판에 수소화된 실리콘 질화막을 증착하고 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 시료의 광투과율 측정 결과를 보여준다.
- [44] 도9a는 폴리카보네이트 기판의 Taber 마모 실험 실시 전과 후의 광투과율 측정 결과이고, 도 9b는 폴리카보네이트 기판에 수소화된 실리콘 질화막을 증착하고 그 위에 알루미늄-실리콘-질화막을 증착한 시료의 Taber 마모 실험 실시 전과 후의 광투과율 측정 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [46] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [47] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치는 진공조(1), 펄스직류 전원장치(2), 스퍼터링 타겟(3), 플라즈마(4), RF 안테나(5), 시료(6), 시료 장착대(7), 매칭 박스(8), RF 전원장치(9), 사용가스(10), 가스유량 조절부(11), 진공 게이지(12), 고진공용 터보 펌프(13) 및 저진공 펌프(14)를 포함한다.
- [48] 보다 구체적으로, 상기 진공조(1)는 마그네트론 스퍼터링을 이용한 박막

증착을 위한 진공조이고, 상기 펄스직류 전원장치(2)는 상기 마그네트론 스퍼터링 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟(3)에 직류 또는 펄스직류전력을 인가하기 위한 전원장치이다.

- [49] 상기 플라즈마(4)는 마그네트론 증착원에 장착된 상기 스퍼터링 타겟(3)에 의하여 발생된 플라즈마를 나타내고 있으며, 상기 RF 안테나(5)는 진공조 내부에 인입된 가스를 플라즈마화 하기 위한 RF(Radio Frequency) 안테나이다.
- [50] 상기 시료(6)는 상기 전도성 시료 장착대(7)에 장착된 시료를 나타내고, 상기 매칭 박스(8)는 상기 RF 전원장치(9)에서 발생한 RF 전력 매칭 시스템이다.
- [51] 상기 가스유량 조절부(12)는 플라즈마 발생에 이용되는 사용가스(10)의 유량을 조절하기 위한 가스유량 조절장치이다.
- [52] 상기 진공 게이지(12)는 진공도를 계측하는 진공 게이지이고, 상기 고진공용 터보 펌프(13)는 상기 진공조(1)의 고진공을 유지하기 위한 펌프이며, 상기 저진공 펌프(14)는 고진공 펌프의 가동을 돕는 펌프이다.
- [53] 상술한 구성을 포함하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착장치에 의한 플라즈마 마그네트론 알루미늄-실리콘-질화막 증착의 방법에 대하여 도 5를 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- [54] 참고로, 도 5는 본 발명에 따른 플라즈마 마그네트론 알루미늄-실리콘-질화막 증착의 방법의 흐름도이다.
- [55] 상기 진공조(1) 내부에 위치한 상기 전도성 시료 장착대(7)에 상기 시료(6)를 장착하는 단계를 수행한다(S10).
- [56] 이후, 상기 고진공용 터보 펌프(13)와 저진공 펌프(14)를 이용하여 진공조 내부의 진공도를 고진공 영역까지 배기하는 단계를 수행한다(S20).
- [57] 상기 마그네트론 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟(3)의 작동을 위하여, 상기 가스유량 조절장치(11)에 의해 비활성화 가스인 아르곤(Ar)과 반응성 가스인 질소(N₂)가 상기 진공조(1) 내부로 인입되어 상기 진공조(1) 내부의 압력을 조절하는 단계를 수행한다(S30).
- [58] 이때, 상기 진공조(1) 내부의 압력을 0.5 mTorr ~ 30 mTorr의 압력으로 조절하는 것이 바람직하다.
- [59] 그 이유로는, 0.5 mTorr 이하의 낮은 압력에서는 플라즈마의 발생이 어려운 반면, 30 mTorr 이상의 높은 압력에서는 증착시 플라즈마 밀도가 증가하여 스퍼터링 속도는 증가하나, 스퍼터링된 원자들이 높은 압력에 의해 산란되는 정도도 증가하여 실제 박막 증착속도가 감소하기 때문이다.
- [60] 또한, 이때 상기 아르곤과 질소 가스의 유량비는 10:1 ~ 1:1 정도가 되도록 인입하는 것이 바람직하다.
- [61] 왜냐하면 10:1 이하의 경우, 질화막이 투명하지 않게 증착이 될 수 있고, 1:1 이상의 경우, 실리콘 및 알루미늄 스퍼터링 타겟(3)의 스퍼터링 속도보다 질화 속도가 빨라 증착속도가 낮아질 수 있기 때문이다.

- [62] 상술한 'S30'단계 이후, 상기 진공조(1) 내부의 압력이 안정화되면, 상기 진공조(1) 내부의 RF 안테나(5)에 RF 전력을 인가하여, 인입된 가스의 플라즈마를 형성하는 단계를 수행한다(S40).
- [63] 상기 'S40'단계에서 인가되는 전력은 0 ~ 300 W의 값을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 W의 전력을 사용한다.
- [64] RF 전력이 없는 경우 질화막이 잘 형성되지 않고, 막이 불투명하게 올라갈 수 있으며, RF 전력이 너무 높은 경우 시료의 온도가 상승하여 증착된 박막에 균열이 발생할 수 있어, 공정시간을 짧게 하고, RF 전력을 약하게 하여 투명하면서도 균열이 없는 막을 형성할 수 있다.
- [65] 상기 'S40'단계에서 플라즈마 형성 후, 알루미늄 금속 타겟과 실리콘 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에 직류 또는 펄스직류 전원장치(2)에 의한 펄스직류 전력을 인가하여 박막 증착을 위한 플라즈마를 발생시키는 단계를 수행한다(S50).
- [66] 직류 또는 펄스직류 전력은 -200 ~ -1000 V의 전압과, 0 ~ 1.6 A의 전류 값으로 하여 증착할 수 있다. 이와 같은 방법으로 복합물 타겟 또는 2 개의 타겟을 동시 스퍼터링(co-sputtering) 하여 3원계 질화막의 증착이 가능하게 된다.
- [67] 이때, 상기의 박막 증착 공정에 사용되는 직류 또는 펄스직류의 평균 전력 밀도는 $1 \text{ W/cm}^2 \sim 20 \text{ W/cm}^2$ 의 값을 가지는 것이 바람직하다.
- [68] 그 이유로는, 1 W/cm^2 이하의 직류 전력으로는 마그네트론 증착원에 장착된 스퍼터링 증착원으로부터 스퍼터링 되는 속도가 매우 느려서 공정시간이 많이 소요되므로 본 기술의 경제적인 가치가 감소하며, 20 W/cm^2 이상의 값을 이용하기에는 마그네트론 증착원의 냉각에 어려움이 많기 때문이다.
- [69] [실시예 1]
- [70] 상기 'S10'단계에서 본 발명의 방법에 따라 진공조 내부의 시료 장착대(7)에 실리콘 웨이퍼를 장착하고, 상기 'S20'단계에서 진공조 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 상기 'S30'단계에서 24 sccm의 아르곤 가스와 6 sccm의 질소 가스를 인입하여 진공조의 압력을 10 mTorr로 맞춘 후, 상기 'S40'단계에서 RF 안테나에 200 W 전력을 공급하여 진공조 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후 상기 'S50'단계에서 실리콘 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에는 -550 V, 0.064 A, 펄스폭 30 μs , 펄스주파수 600 Hz의 펄스 직류 전력을 공급하고, 알루미늄 금속 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에는 -311 V, 1.40 A, 점유율 40 %의 펄스 전력을 인가하여, 90 분간 증착함으로써 $2800 \text{ \AA}$ 의 알루미늄-실리콘-질화막을 형성하였다.
- [71] 또한, 상기의 방법으로 알루미늄 스퍼터링 타겟에만 전력을 인가하여 알루미늄 질화막을, 실리콘 스퍼터링 타겟에만 전력을 인가하여 실리콘 질화막을, 각각 실리콘 웨이퍼 상에 동일한 두께로 증착하였다.
- [72] 도면 2의 10g 하중의 Knoop 미세경도 측정 결과에서 알 수 있듯이, 상기의 방법으로 증착된 알루미늄-실리콘-질화막은 알루미늄 질화막이나 실리콘

질화막에 비하여 2 배 가까운 34.75 GPa의 높은 경도값을 나타냄을 알 수 있다.

[73] [실시예 2]

[74] 상기 'S10' 단계에서 진공조 내부의 시료 장착대에 $\sim 5 \mu\text{m}$ 의 SiO_2 막이 증착된 폴리카보네이트 기판 소재를 장착하고, 상기 'S20' 단계에서 진공조 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 상기 'S30' 단계에서 24 sccm의 아르곤(Ar) 가스와 3sccm의 질소(N_2) 가스를 동시에 인입하여 10 mTorr로 공정 압력을 조정한 후, 상기 'S40' 단계 에서 RF 안테나에 50 W RF 전력을 공급하여 진공조 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후 상기 'S50' 단계에서 실리콘 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에는 -450 V, 0.26 A, 점유율 80 %의 펄스 직류 전력을, 알루미늄 금속타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에는 -452 V, 1.50 A, 점유율 20 %의 펄스 직류 전력을 인가하여, 45분간 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하였다.

[75] 증착된 알루미늄-실리콘-질화막의 내마모 특성을 평가하기 위하여 직경 3 mm의 루비 구슬을 이용하여 15 gf의 하중으로 pin-on-disk 내마모 시험을 수행하였다. 시료의 회전 속도는 100 rpm으로 하였으며 1000 회 회전시킨 후 마모된 면을 alpha-step profilometer와 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

[76] 도면 3 (a)에서 확인할 수 있듯이 알루미늄-실리콘-질화막이 증착된 시료의 경우, 깊이 방향으로의 마모나 균열이 전혀 나타나지 않은 반면, 도면 3 (b)의 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하지 않은 폴리카보네이트 시료의 경우, 상층의 SiO_2 막이 파괴되어 파편들이 존재하고, 깊이 방향으로 $\sim 1450 \text{ \AA}$, 너비 방향으로 $\sim 180 \mu\text{m}$ 마모된 것으로 측정되었다.

[77] [실시예 3]

[78] 상기 'S10' 단계에서 본 발명의 방법에 따라 진공조에 투명한 정사각형 형태의 두께 0.5 mm 유리기판(Eagle 2000) 5개를 각각 좌측에 장착된 실리콘 타겟과 우측에 장착된 알루미늄 타겟 중간 위치에 일렬로 놓고, 상기 'S20' 단계에서 진공조 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 상기 'S30' 단계에서 24 sccm의 아르곤(Ar) 가스와 5 sccm의 질소(N_2) 가스를 인입하여 10 mTorr로 공정 압력을 조정한 후, 상기 'S40' 단계에서 RF 안테나에 200 W의 RF 전력을 공급하여 진공조 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후, 상기 'S50' 단계에서 실리콘 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에는 -780 V, 0.315 A, 펄스폭 100 μs , 주파수 400 Hz의 펄스직류 전력을, 알루미늄 금속 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터링 증착원에는 -410 V, 1.10 A, 점유율 40 %의 펄스 직류 전력을 인가하여 60 분간 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하였다.

[79] 이와 같은 방법을 이용하여 서로 두께와 조성이 다른 알루미늄-실리콘-질화막을 동시에 제작할 수 있다. 제작된 알루미늄-실리콘-질화막의 두께는 (a) 4850 $\text{ \AA}$, (b) 5450 $\text{ \AA}$, (c) 5650 $\text{ \AA}$, (d) 6100 $\text{ \AA}$, (e) 6700 $\text{ \AA}$ 로 측정되었으며, 각 시료의 알루미늄 대 실리콘 조성비는 (a) 55:45, (b) 58:42, (c) 67:33, (d) 74:26, (e) 83:17 로 측정되었다.

- [80] 증착된 알루미늄-실리콘-질화막 시료는, UV-VIS 측정 장비를 이용하여 광투과율을 측정하였으며, 도면 4에서 알 수 있듯이 모든 시료의 경우 88 ~ 90%의 우수한 가시광 투과율을 나타내었다.
- [81] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 하기에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.
- [82] 이하에서는 도 6 내지 도 9b를 참조하여 본 발명의 알루미늄-실리콘-질화막과 수소화된 실리콘 질화막의 증착을 위한, 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치를 설명한다.
- [83] **1. 증착 장치**
- [84] 도 6은 본 발명의 알루미늄-실리콘-질화막과 수소화된 실리콘 질화막의 증착을 위한, 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치(61)를 예시한다. 상기 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치(61)는 내부가 진공이며, 진공 내부에 장착된 실리콘 스퍼터링 타겟(64), 상기 실리콘 스퍼터링 타겟(64)에 직류, 펄스직류, 또는 RF 전력을 인가하기 위한 전원장치(62), 진공 내부에 장착된 알루미늄 스퍼터링 타겟(65), 상기 알루미늄 스퍼터링 타겟(65)에 직류, RF 또는 펄스직류 전력을 인가하기 위한 전원장치(63), 진공조 내부에 인입된 가스를 플라즈마화 하기 위한 RF(Radio Frequency) 안테나(67), 상기 안테나(67)에 RF 전력을 공급하는 RF 전력 공급장치(611), 상기 RF 전력 공급장치(611)의 임피던스 매칭을 위한 매칭 시스템(610), 폴리카보네이트 시료(68)를 장착되도록 구성되는 시료 장착대(69), 플라즈마 사용가스 저장부(612), 상기 플라즈마 사용가스 저장부(612)로부터의 가스 유량을 조절하도록 구성되는 가스유량 조절장치(613), 내부 진공도 계측을 위한 진공 게이지(614), 내부 고진공을 유지하기 위한 고진공펌프(615), 및 상기 고진공펌프(615)의 펌프의 가동을 돕는 저진공 펌프(616)를 포함한다.
- [85] 플라즈마 사용가스 저장부(612)로부터 상기 박막 증착 장치(61) 내부로 가스가 공급되고 상기 안테나(67)에 의해 유도된 전자기장에 의해 상기 플라즈마 사용가스는 플라즈마화된다. 상기 플라즈마화된 가스는 상기 실리콘 스퍼터링 타겟(64) 및 상기 알루미늄 스퍼터링 타겟(65)에 의해 스퍼터링되어, 상기 폴리카보네이트 시료(68) 표면에 증착된다. 도 6에서 참조번호 66은, 스퍼터링 타겟(64, 65)에 의하여 발생된 플라즈마를 나타내고 있다.
- [86] **2. 수소화된 실리콘 질화막 증착**
- [87] 본 발명에 의한 수소화된 실리콘 질화막 증착의 원리는 다음과 같다.
- [88] 박막 증착 장치(61) 내부에 위치한 시료 장착대(69)에 시료(68)를 장착한 후, 진공펌프(615)를 이용하여 증착 장치(61) 내부의 진공도를 고진공 영역까지 배기한다.
- [89] 이후, 플라즈마를 발생시키기 위해 비활성 가스인 아르곤(Ar) 가스를 포함하고

있는 플라즈마 사용가스 저장부(612)로부터 아르곤 가스를 가스유량 조절장치(613)를 통하여 인입시켜 증착 장치(61) 내부의 압력을 0.5 mTorr 내지 20 mTorr의 압력으로 조절한다. 그 이유로는, 0.5 mTorr 이하의 낮은 압력에서는 플라즈마의 발생이 어려운 반면, 20 mTorr 이상의 높은 압력에서는 증착시 플라즈마 밀도가 증가하여 스퍼터링 속도는 증가하나, 스퍼터링된 원자들이 높은 압력에 의해 산란되는 정도도 증가하여 증착속도가 감소하기 때문이다.

[90] 상기한 바와 같이 사용 가스 인입 후 증착 장치(61) 내부의 압력이 안정화 되면, 진공조 내부의 RF 안테나(67)에 RF 파워를 인가하여 인입된 가스의 플라즈마를 형성 시킨다. 사용하는 RF 파워는 0 ~ 300 W의 값을 사용하는데, 주로 50 W를 사용하게 된다. RF 파워를 인가하지 않을 경우 질화막이 잘 형성되지 않고, 막이 불투명하게 올라갈 수 있고, RF 파워가 너무 높은 경우에는 시료의 온도가 상승하여 증착된 박막에 균열이 발생할 수 있다.

[91] 플라즈마 형성 후, 증착 장치(61) 상단에 부착된 실리콘 스퍼터링 타겟(64)에 전원장치(62)로부터 직류, 펄스직류, 또는 RF 전력을 인가하면, 박막 증착을 위한 플라즈마가 발생하게 된다. 펄스직류 전력의 경우, -300 내지 -600 V의 전압을 인가하여 점유율(duty ratio)은 20, 40, 60, 80%로 하여 증착할 수 있다.

[92] 들어가는 전력이 안정화 되면, 수소화된 실리콘 질화막 증착을 위하여 질소(N_2) 가스, 수소(H_2) 가스를 인입 시킨다. 수소 가스는 6 ~ 9 sccm 정도 인입하는 것이 적당하다. 6 sccm 이하의 경우, 증착되는 막의 자외선 차단 특성을 얻기 어렵고, 9 sccm 이상의 경우 실리콘 스퍼터링 타겟(64)에서 아크가 발생할 수가 있다.

[93] 증착원으로부터 스퍼터링되는 물질과 진공조 내부에 인입된 질소, 수소 가스로 인해 진공조 내부의 시료 장착대(69) 위에 위치한 폴리카보네이트 시료(68) 표면에 수소화된 실리콘 질화막이 증착되게 된다.

[94] 3. 알루미늄-실리콘-질화막 증착

[95] 한편, 알루미늄-실리콘-질화막 증착의 원리는 다음과 같다.

[96] 증착 장치(61) 내부에 위치한 시료 장착대(69)에 수소화된 실리콘 질화막이 증착된 폴리카보네이트 시료(68)를 장착한 후, 진공펌프(615)을 이용하여 증착 장치(61) 내부의 진공도를 고진공 영역까지 배기한다.

[97] 이후, 플라즈마를 발생시키기 위해 비활성 가스인 아르곤(Ar) 가스(612)를 가스유량 조절장치(613)를 통하여 인입시켜 진공조 내부의 압력을 0.5 mTorr 내지 20 mTorr의 압력으로 조절한다.

[98] 사용 가스 인입 후 증착 장치 내부의 압력이 안정화 되면, 증착 장치 내부의 RF 안테나(67)에 RF 파워를 인가하여 인입된 가스의 플라즈마를 형성시킨다. 사용하는 RF 파워는 0 ~ 300 W의 값을 사용하는데, 주로 50 W를 사용하게 된다.

[99] 플라즈마 형성 후, 증착 장치 상단에 부착된 마그네트론 증착원에 장착된 실리콘 스퍼터링 타겟(64)과 마그네트론 증착원에 장착된 알루미늄 스퍼터링 타겟(65)에 직류, 펄스직류, 또는 RF 전력을 인가하면, 박막 증착을 위한 플라즈마가 발생하게 된다. 펄스직류 전력의 경우, 300 ~ -600 V의 전압을

인가하여 점유율(duty ratio)은 20, 40, 60, 80%로 하여 증착할 수 있다.

- [100] 들어가는 전력이 안정화 되면, 알루미늄-실리콘-질화막 증착을 위하여 질소(N_2) 가스를 인입 시킨다. 질소 가스는 3 ~ 6 sccm 정도 인입하는 것이 적당하다. 왜냐하면 3 sccm 이하의 경우, 질화막이 투명하지 않게 증착이 될 수 있고, 6 sccm 이상의 경우, 실리콘 및 알루미늄 스퍼터링 타겟(64, 65)의 스퍼터링 속도보다 질화 속도가 빨라 증착 속도가 현저하게 낮아질 수 있기 때문이다.
- [101] 증착원으로부터 스퍼터링 되는 물질과 증착 장치 내부에 인입된 질소 가스로 인해 증착 장치 내부 시료 장착대(69) 위에 위치한 폴리카보네이트 시료(68) 최상층에 알루미늄-실리콘-질화막이 증착되게 된다.
- [102] 아래 실시예들을 통해, 상기한 방법에 따라 질화막이 증착되고 우수한 효과가 있음을 확인하였다.
- [103] [실시예 4]
- [104] 본 발명에서 명시한 방법에 따라 증착 장치에 Eagle 2000 유리 기판과 실리콘 웨이퍼를 넣고, 증착 장치 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 아르곤(Ar) 가스 8 sccm을 인입하고, 진공펌프 개구율을 조절하여 5 mTorr로 공정 압력을 조정 한 후, RF 안테나에 50 W 전력을 공급하여 증착 장치 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후 실리콘 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에 펄스직류 전력을 공급하여 490 V, 0.41 A, 점유율 80%의 전력을 인가하고, 질소(N_2) 가스 2 sccm, 수소(H_2) 가스 8 sccm을 인입하여, 21 분간 수소화된 실리콘 질화막을 증착하여 $1350\text{\AA}$ 의 막을 형성하였으며, 누프 정도 측정을 위한 시료는 58 분간 $3700\text{\AA}$ 의 박막을 증착하였다.
- [105] $3700\text{\AA}$ 두께의 수소화된 실리콘 질화막에 대한 10 g 하중의 누프 정도 시험 6회 측정 결과, 도 7에서 보는 바와 같이 17 GPa을 나타내었다. 또한, 도 8에서 보는 바와 같이, $1350\text{\AA}$ 의 막을 증착한 시료의 가시광 영역인 400 nm ~ 700 nm 범위에서의 광투과율은 79%로 측정되었으며, 300 nm의 자외선 파장에서의 광투과율이 3%로, 자외선 차단 효과를 확인할 수 있었다.
- [106] [실시예 5]
- [107] 증착 장치에 Eagle 2000 유리 기판과 실리콘 웨이퍼를 넣고, 증착 장치 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 아르곤(Ar) 가스 8 sccm을 인입하고, 진공펌프 개구율을 조절하여 3 mTorr로 공정 압력을 조정 한 후, RF 안테나에 50 W 전력을 공급하여 증착 장치 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후 실리콘 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에 406 V, 0.26 A, 점유율 80%의 펄스직류 전력을 인가하였고, 알루미늄 금속 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에는 331 V, 1.43 A, 점유율 60%의 펄스직류 전력을 인가하고, 질소(N_2) 가스 5 sccm 인입하여 질화막이 형성되도록 하여, 60 분간 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하여 $4000\text{\AA}$ 의 막을 형성하였다.
- [108] 도 7과 도 8에서 보는 바와 같이, 10 g 하중의 누프정도 시험 6회 측정 평균 값으로 31 GPa을 나타내었고, 가시광 영역인 400 nm ~ 700 nm 범위에서 86%의

광투과율을 확인하였다.

[109] [실시예 6]

[110] 증착 장치에 Eagle 2000 유리 기판과 실리콘 웨이퍼를 넣고, 증착 장치 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 아르곤(Ar) 가스 8 sccm을 인입하고, 진공펌프 개구율을 조절하여 5 mTorr로 공정 압력을 조정한 후, RF 안테나에 50 W 전력을 공급하여 증착 장치 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후 실리콘 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에 펄스직류 전력을 공급하여 490 V, 0.41 A, 점유율 80%의 전력을 인가하고, 질소(N_2) 가스 2 sccm, 수소(H_2) 가스 8 sccm을 인입하여 질화막이 형성되도록 하여, 21분간 수소화된 실리콘 질화막을 증착하여 1350Å의 막을 형성하였다.

[111] 수소화된 실리콘 질화막 위에 알루미늄-실리콘-질화막 증착을 위하여, 진공펌프 개구율을 조절하여 3 mTorr로 공정 압력을 조정한 후, 실리콘 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에 406 V, 0.26 A, 점유율 80%의 펄스직류 전력을 인가하였고, 알루미늄 금속 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에는 331 V, 1.43 A, 점유율 60%의 펄스직류 전력을 인가하고, 질소(N_2) 가스 5 sccm 인입하여 질화막이 형성되도록 하여, 60분간 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하여 4000Å의 막을 형성하였다.

[112] 도 7과 도 8에서 보는 바와 같이, 10 g 하중의 누프 경도 시험 6회 측정 평균 값으로 29 GPa을 나타내었고, 가시광 영역인 400 nm ~ 700 nm 범위에서 78%의 광투과율을 확인하였으며, 300 nm 자외선 파장에서는 광투과율이 3%로 측정되었다. 이와 같은 방법으로 높은 가시광 투과율, 자외선 차단 효과를 지닌 고경도의 2층 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[113] [실시예 7]

[114] 증착 장치에 폴리카보네이트 시료를 장착하고, 증착 장치 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후, 아르곤(Ar) 가스 8 sccm을 인입하고, 진공펌프 개구율을 조절하여 5 mTorr로 공정 압력을 조정한 후, RF 안테나에 50 W 전력을 공급하여 증착 장치 내부에 플라즈마가 형성되도록 하였다. 이후 실리콘 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에 490 V, 0.41 A, 점유율 80%의 펄스직류 전력을 인가하고, 질소(N_2) 가스 2 sccm, 수소(H_2) 가스 8 sccm을 인입하여 질화막이 형성되도록 하여, 21분간 수소화된 실리콘 질화막을 증착하여 1350Å의 막을 형성하였다.

[115] 뒤이어 진공펌프 개구율을 조절하여 3 mTorr로 공정 압력을 조정한 후, 실리콘 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에 406 V, 0.26 A, 점유율 80%의 펄스직류 전력을, 알루미늄 금속 증착원이 장착된 마그네트론 스퍼터링 장치에는 331 V, 1.43 A, 점유율 60%의 펄스직류 전력을 인가하고, 질소(N_2) 가스 5 sccm 인입하여 질화막이 형성되도록 하여, 60분간 알루미늄-실리콘-질화막을 증착하여 4000Å의 막을 형성하였다.

[116] Taber 마모 실험을 수행할 수 있도록 개조한 Pin-on-disk 마모 실험 장치를

이용하여, 하중은 43 g으로 하여 폴리카보네이트 최상층에 수소화된 실리콘 질화막과, 알루미늄-실리콘-질화막의 2층막이 증착된 시료를 하부 회전축을 중심으로 100 RPM의 속도로 회전시켜 2000회 회전하는 Taber 마모 실험을 진행하였다. Taber 마모 실험 이후 광투과율을 측정하였다.

[117] 도 9a를 통해 확인할 수 있듯이, 증착막이 증착되지 않은 폴리카보네이트 시료의 경우, Taber 마모 실험을 수행하기 전에는 400 nm ~ 700 nm 파장 범위에서 광투과율 87%를 나타내었으나, Taber 마모 실험을 수행한 후에는 낮은 정도로 인한 스크래치 발생으로 광투과율이 42%로 감소하였다.

[118] 반면, 도면 9b에서 알 수 있듯이, 폴리카보네이트 최상층에 수소화된 실리콘 질화막과, 알루미늄-실리콘-질화막의 2층막이 증착된 시료의 경우, Taber 마모 실험을 수행하기 전 400 nm ~ 700 nm 파장 범위에서의 광투과율은 75%로 측정되었으며, Taber 마모 실험 이후에도 광투과율은 72%로 유지함을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 마그네트론 스퍼터링을 이용한 박막 증착을 위한 진공조(1) 내부에 위치
한 전도성 시료 장착대(7)에 시료(6)로 폴리카보네이트 기판을
장착하는 단계;
(b) 고진공용 터보 펌프(13)와 상기 터보 고진공 펌프(13)의 가동을
돕는 저진공 펌프(14)로 상기 진공조(1) 내부의 진공도를 고진공
영역까지 배기하는 단계;
(c) 마그네트론 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링
타겟(3)의 작동을 위하여, 가스유량 조절장치에 의해 비활성화
가스인 아르곤(Ar)과 반응성 가스인 질소(N₂)를 상기 진공조(1)
내부로 인입하여, 상기 진공조(1) 내부의 압력을 조절하는 단계;
(d) 상기 진공조(1) 내부의 RF안테나(5)에 RF전력을 인가하여,
상기 (c) 단계에서 인입된 가스의 플라즈마를 형성시키는 단계;
및
(e) 상기 (d) 단계에서 플라즈마 형성 후, 상기 알루미늄 금속
타겟(3)과 실리콘 타겟(3)이 장착된 마그네트론 스퍼터링
증착원에 직류, 또는 펄스직류 전원 장치(2)에 의한 펄스직류
전력을 인가하여 박막 증착을 위한 플라즈마를 발생시키는
단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의
표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착
방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 (c)단계에서,
상기 진공조(1) 내부의 압력은 0.5 mTorr ~ 30 mTorr인 것을
특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성
향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 (c)단계에서,
인입되는 상기 아르곤(Ar)과 질소(N₂) 가스의 유량비는 10:1 ~
1:1인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및
내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 (d)단계에서,
상기 RF안테나(5)에 인가되는 RF전력은 0 ~ 300 W인 것을
특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성
향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 방법.

- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 (e)단계에서,
상기 직류 또는 펄스직류의 평균 전력 밀도는 $1 \text{ W/cm}^2 \sim 20 \text{ W/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 방법.
- [청구항 6] 마그네트론 스퍼터링을 이용한 박막 증착을 위한 진공조(1);
상기 마그네트론 스퍼터링의 증착원에 장착된 알루미늄과 실리콘 스퍼터링 타겟(3)에 직류 또는 펄스직류 전력을 인가하기 위한 펄스직류 전원장치(2);
상기 증착원에 장착된 상기 스퍼터링 타겟(3)에 의해 발생하는 플라즈마(4);
상기 진공조(1) 내부에 인입되어 가스를 플라즈마화 하기 위한 RF 안테나(5);
상기 진공조(1) 내부에서 증착되는 시료를 장착하기 위한 전도성 시료 장착대(7);
상기 RF 안테나(5)로 전원을 공급하는 RF전원장치(9);
상기 진공조(1) 내부의 고진공을 유지하기 위한 고진공용 터보 펌프(13);
상기 진공조(1)의 내부의 진공도를 계측하는 진공 게이지(12); 및
상기 플라즈마 발생에 이용되는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)가스의 유량을 조절하는 가스유량 조절부(11);를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 진공조(1) 내부의 압력은 $0.5 \text{ mTorr} \sim 30 \text{ mTorr}$ 인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치.
- [청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 가스유량 조절부(11)가 인입되는 상기 아르곤(Ar)과 질소(N₂)가스의 유량비를 10:1 ~ 1:1로 조절하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치.
- [청구항 9] 제 6항에 있어서,
상기 RF전원장치(9)에서 상기 RF안테나(5)로 인가되는 RF전력은 $0 \sim 300 \text{ W}$ 인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치.
- [청구항 10] 제 6항에 있어서,
상기 펄스직류 전원장치(2)가 알루미늄과 실리콘 스퍼터링

타겟(3)에 인가하는 직류 또는 펄스직류의 평균 전력 밀도는 $1 \text{ W/cm}^2 \sim 20 \text{ W/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 소재의 표면 경도 및 내마모성 향상을 위한 알루미늄-실리콘-질화막 증착 장치.

- [청구항 11] 일면 또는 양면에 증착된 수소화된 실리콘 질화막(Hydrogenated Silicon Nitride); 및
상기 수소화된 실리콘 질화막 상에 증착된
알루미늄-실리콘-질화막(aluminum silicon nitride)을 포함하는
폴리카보네이트.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 수소화된 실리콘 질화막은 자외선 차단 특성을 향상시키고,
상기 알루미늄-실리콘-질화막은 경도 및 내마모성을 향상시키는,
폴리카보네이트.
- [청구항 13] 제 11항에 있어서,
상기 수소화된 실리콘 질화막은, 실리콘 스퍼터링 타겟을
포함하는 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치
내 불활성 가스, 질소 및 수소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에
의해, 형성됨을 특징으로 하는,
폴리카보네이트.
- [청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 반응성 스퍼터링 방법은,
플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내에서
불활성 가스, 수소 및 질소 가스의 플라즈마를 형성하는 단계;
상기 가스의 플라즈마가 실리콘 스퍼터링 타겟과 충돌하는
스퍼터링 단계; 및;
스퍼터링으로 인하여 폴리카보네이트 표면에 수소화된 실리콘
질화막이 증착되는 단계를 포함함을 특징으로 하는,
폴리카보네이트.
- [청구항 15] 제 11항에 있어서,
상기 알루미늄 실리콘 질화막은, 실리콘 스퍼터링 타겟 및
알루미늄 스퍼터링 타겟을 포함하는 플라즈마 반응성 마그네트론
스퍼터링 박막 증착 장치 내 불활성 가스 및 질소를 인입시켜
반응성 스퍼터링 방법에 의해, 형성됨을 특징으로 하는,
폴리카보네이트.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 반응성 스퍼터링 방법은,
플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내에서
불활성 가스와 질소 가스의 플라즈마를 형성하는 단계;

상기 가스의 플라즈마가 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟과 충돌하는 스퍼터링 단계; 및
스퍼터링으로 인하여 수소화된 실리콘 질화막이 증착된 폴리카보네이트 표면에 알루미늄 실리콘 질화막이 증착되는 단계를 포함함을 특징으로 하는,
폴리카보네이트.

[청구항 17] 제 13항 또는 제 15항에 있어서,
상기 증착 장치 내부 압력은 0.5 mTorr 내지 20 mTorr임을 특징으로 하는,
폴리카보네이트.

[청구항 18] 제 13항 또는 제 15항에 있어서,
상기 불활성 가스는, 아르곤임을 특징으로 하는,
폴리카보네이트.

[청구항 19] 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치에
폴리카보네이트 기판 또는 실리콘 산화막이 형성되어 있는
폴리카보네이트 기판을 장착하는 단계;
상기 폴리카보네이트 기판에, 실리콘 스퍼터링 타겟으로부터 스퍼터링에 의해 수소화 실리콘 질화막을 증착하는 단계; 및
상기 수소화된 실리콘 질화막 상에, 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟으로부터 알루미늄 실리콘 질화막을 증착하는 단계를 포함하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

[청구항 20] 제 19항에 있어서,
상기 수소화된 실리콘 질화막은 자외선 차단 특성을 향상시키고,
상기 알루미늄-실리콘-질화막은 경도 및 내마모성을 향상시키는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

[청구항 21] 제 19항에 있어서,
상기 수소화된 실리콘 질화막 증착은 상기 증착 장치 내에 불활성 가스, 질소 및 수소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에 의함을 특징으로 하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

[청구항 22] 제 21항에 있어서,
상기 반응성 스퍼터링 방법은,
플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내에서 불활성 가스, 수소 및 질소의 플라즈마를 형성하는 단계;

상기 가스의 플라즈마가 실리콘 스퍼터링 타겟과 충돌하는 스퍼터링 단계; 및
스퍼터링으로 인하여 폴리카보네이트 표면에 수소화된 실리콘 질화막이 증착되는 단계를 포함함을 특징으로 하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

[청구항 23]

제 19항에 있어서,
상기 알루미늄 실리콘 질화막 증착은, 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟을 포함하는 플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내 불활성 가스 및 질소를 인입시켜 반응성 스퍼터링 방법에 의함을 특징으로 하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

[청구항 24]

제 23항에 있어서,
상기 반응성 스퍼터링 방법은,
플라즈마 반응성 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장치 내에서 불활성 가스와 질소 가스의 플라즈마를 형성하는 단계;
상기 가스의 플라즈마가 실리콘 스퍼터링 타겟 및 알루미늄 스퍼터링 타겟과 충돌하는 스퍼터링 단계; 및
스퍼터링으로 인하여 수소화된 실리콘 질화막이 증착된 폴리카보네이트 표면에 알루미늄 실리콘 질화막이 증착되는 단계를 포함함을 특징으로 하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

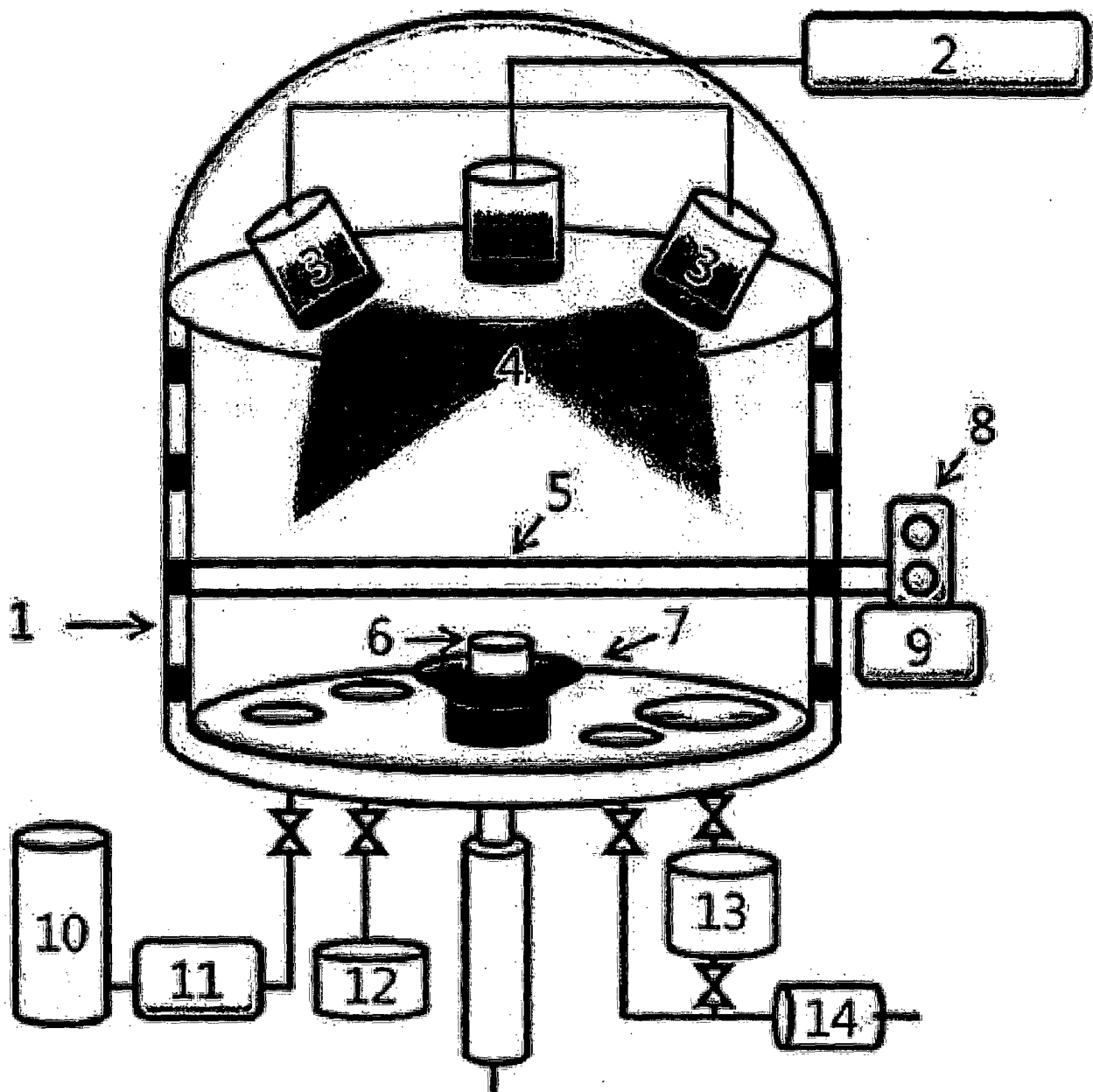
[청구항 25]

제 22항 또는 제 24항에 있어서,
상기 증착 장치 내부 압력은 0.5 mTorr 내지 20 mTorr임을 특징으로 하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

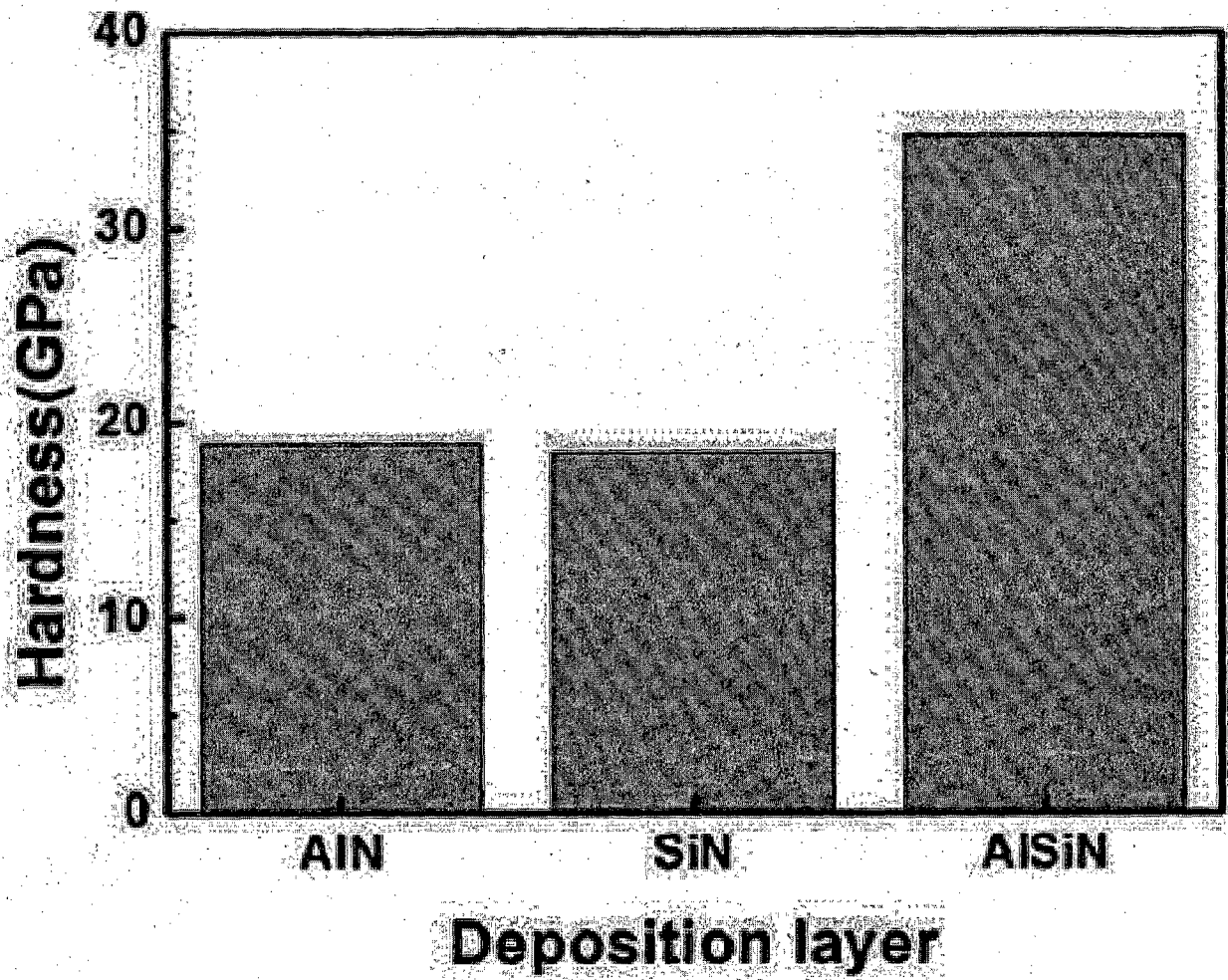
[청구항 26]

제 22항 또는 제 24항에 있어서,
상기 불활성 가스는, 아르곤임을 특징으로 하는,
폴리카보네이트의 자외선 차단 특성 및 내마모성을 향상시키는 방법.

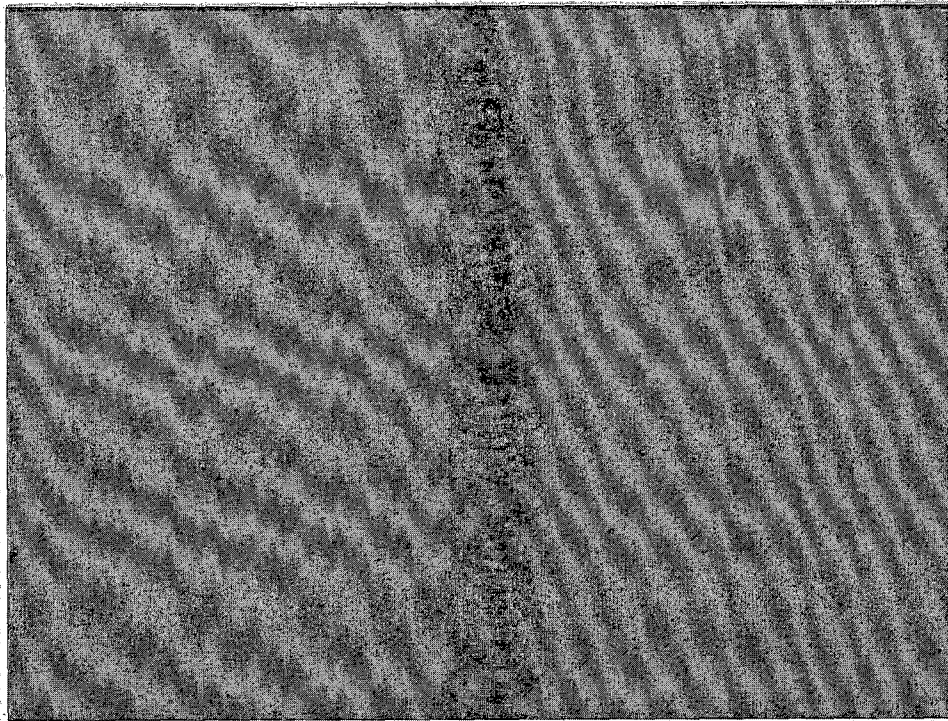
[Fig. 1]



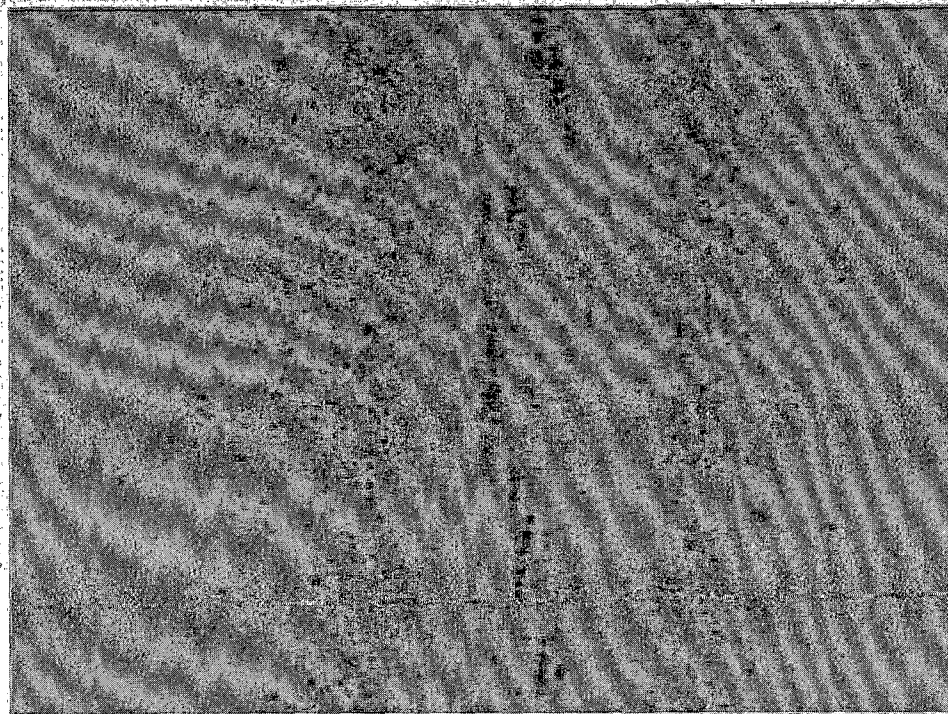
[Fig. 2]



[Fig 3]

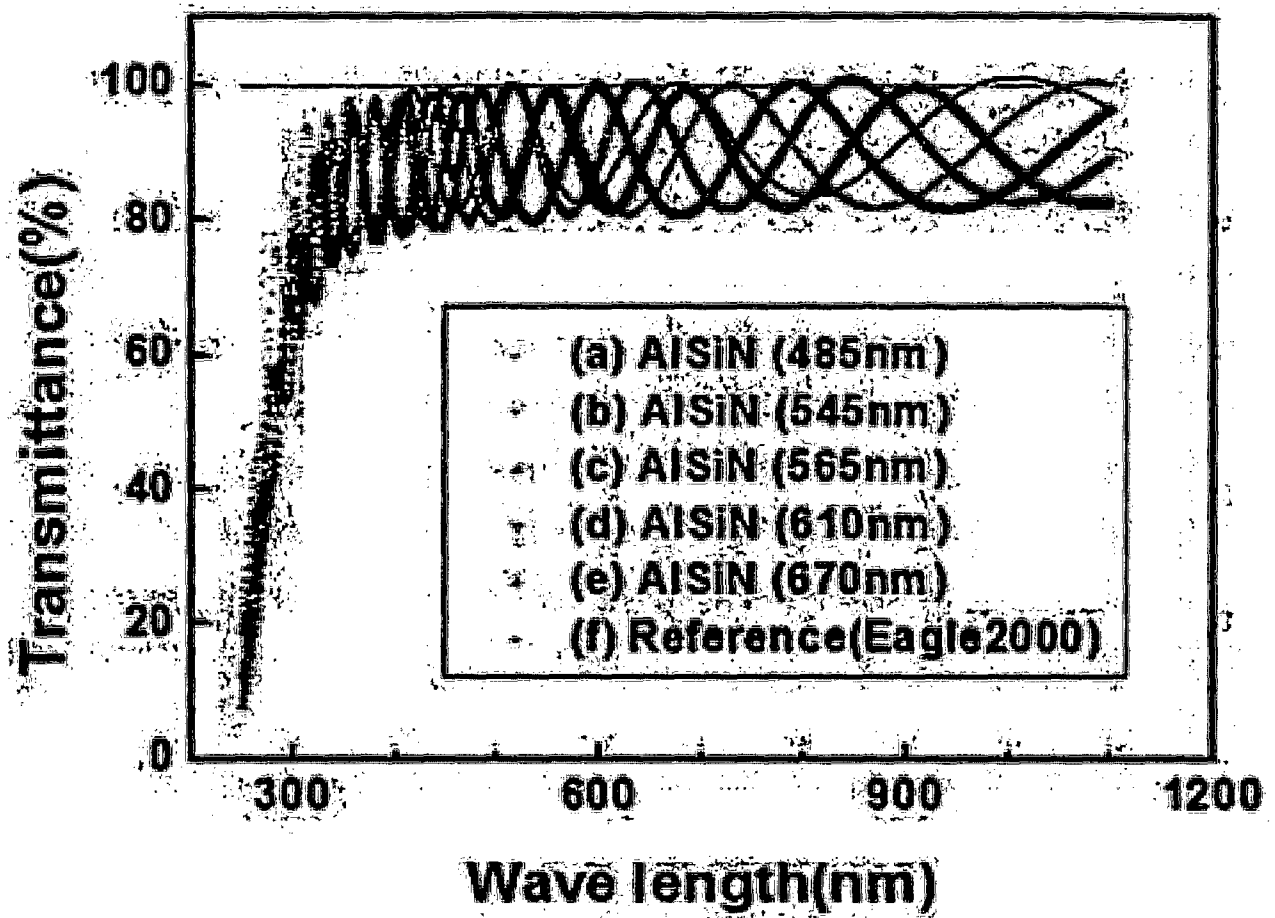


(a)

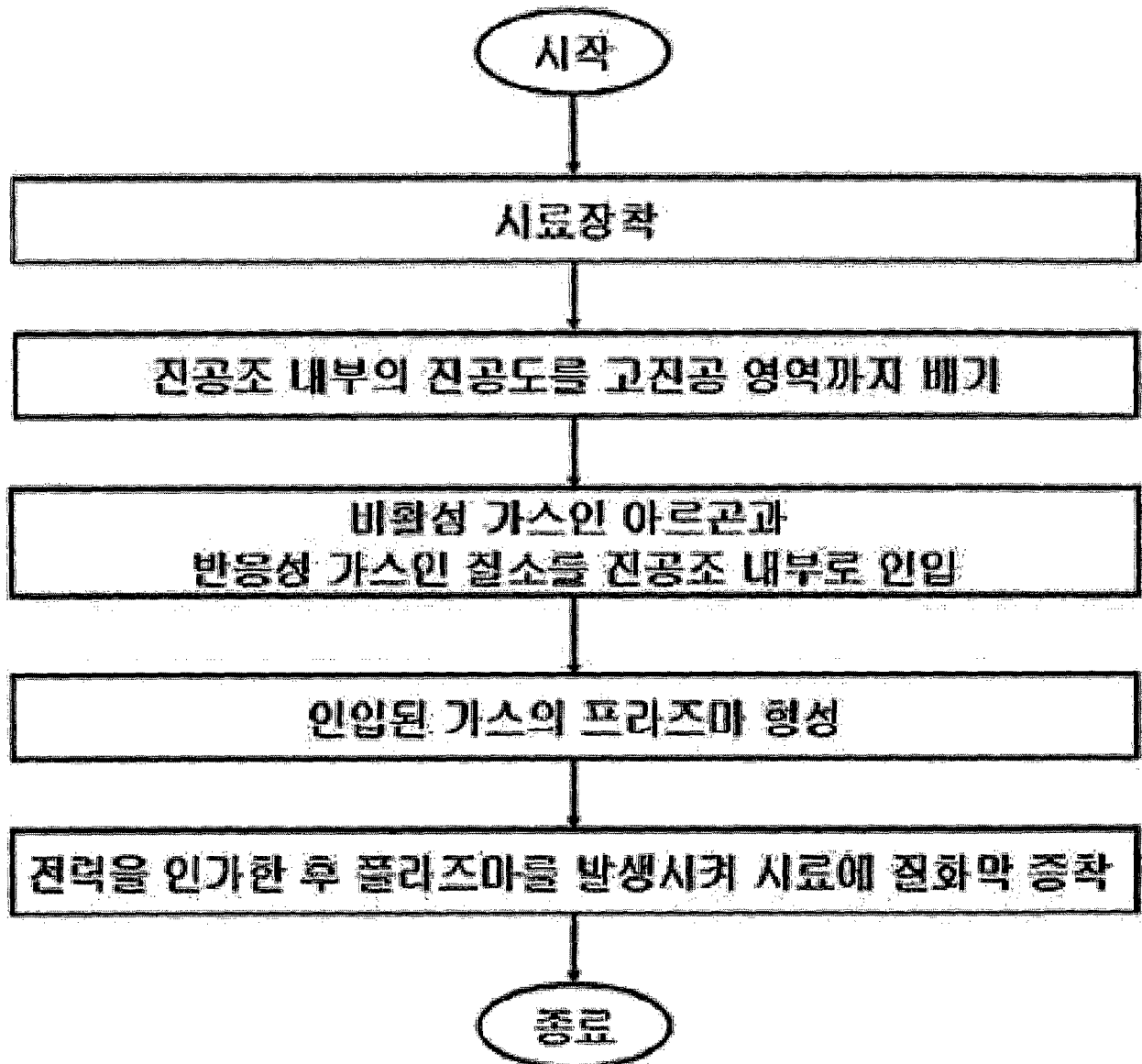


(b)

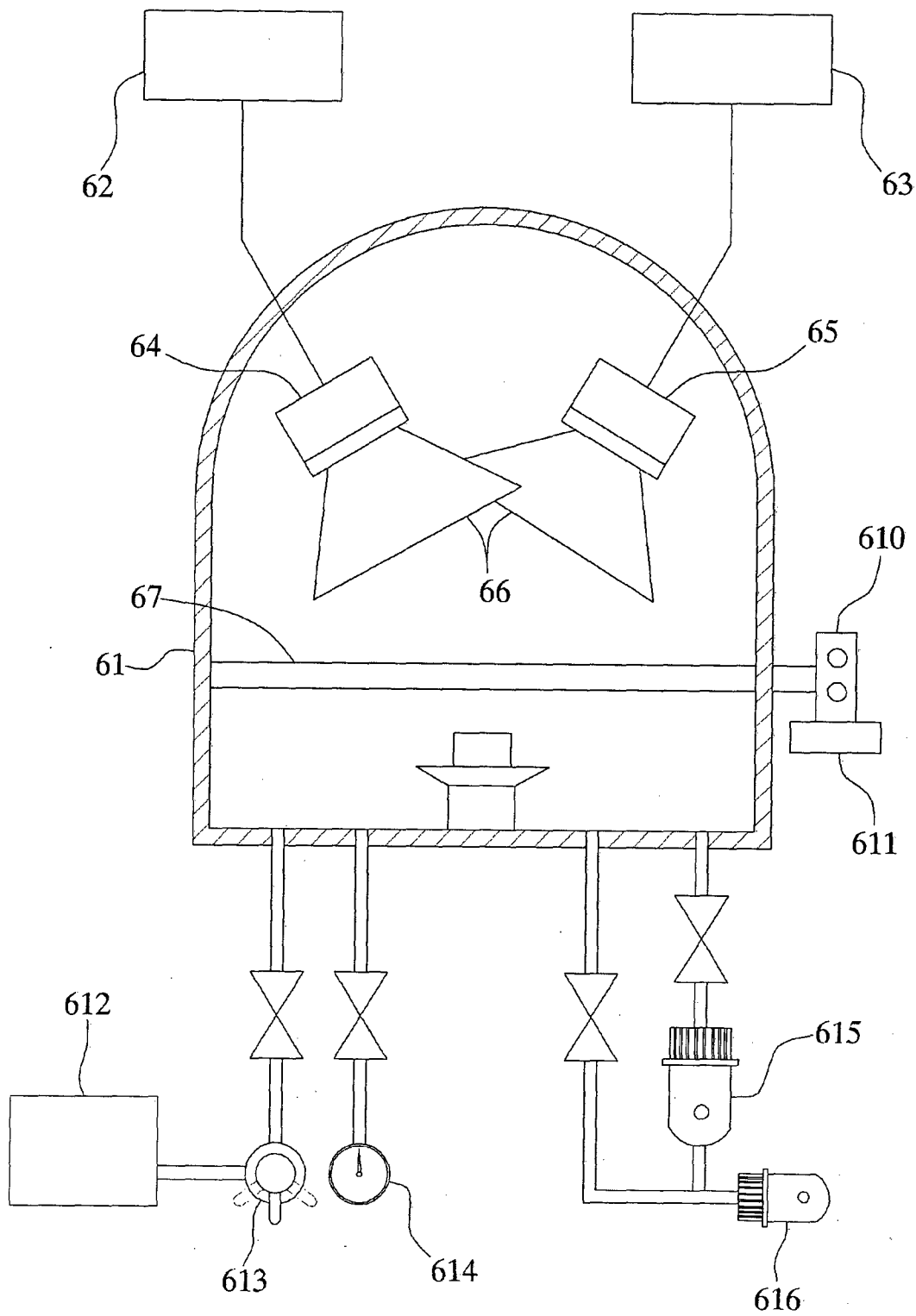
[Fig 4]



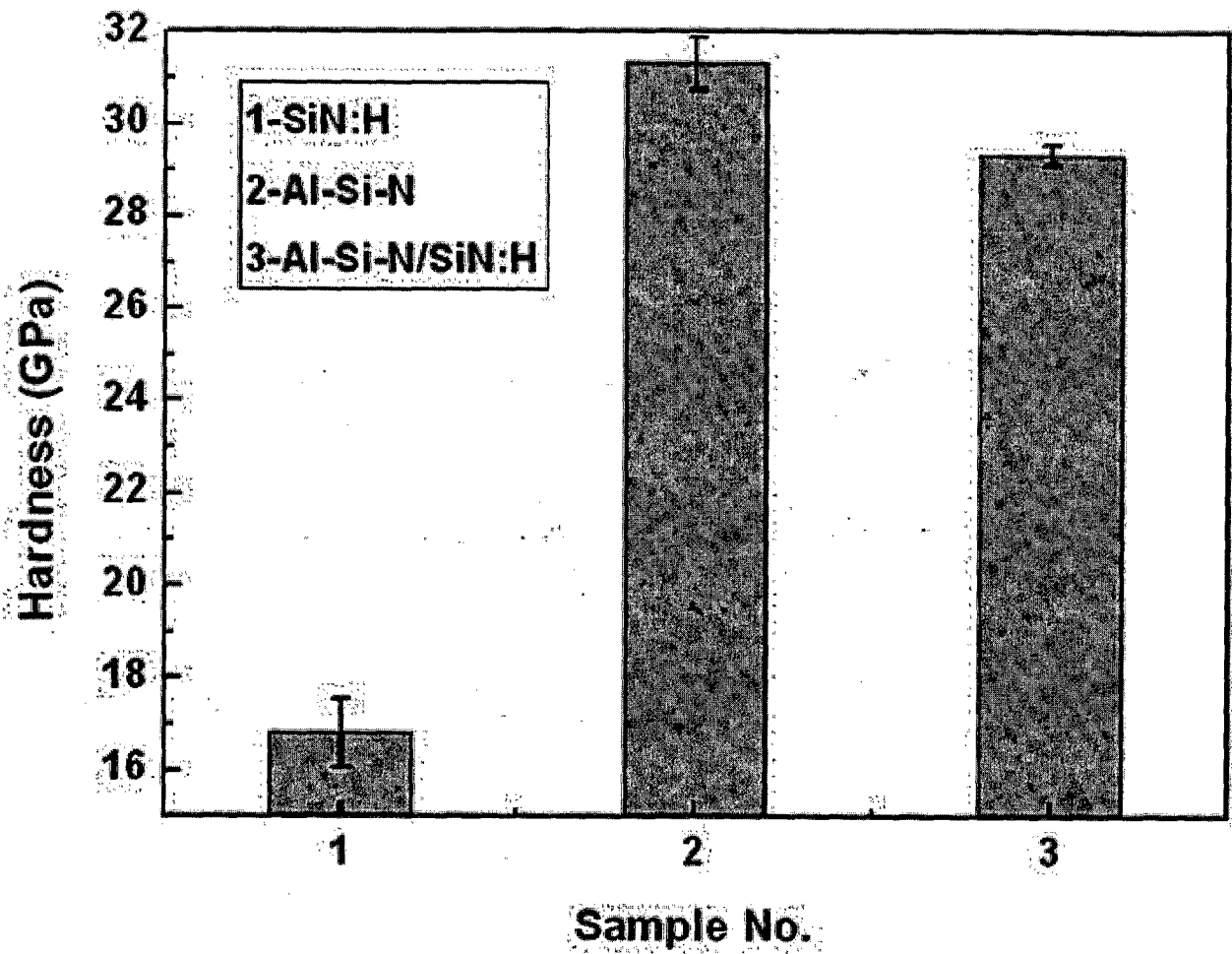
[Fig 5]



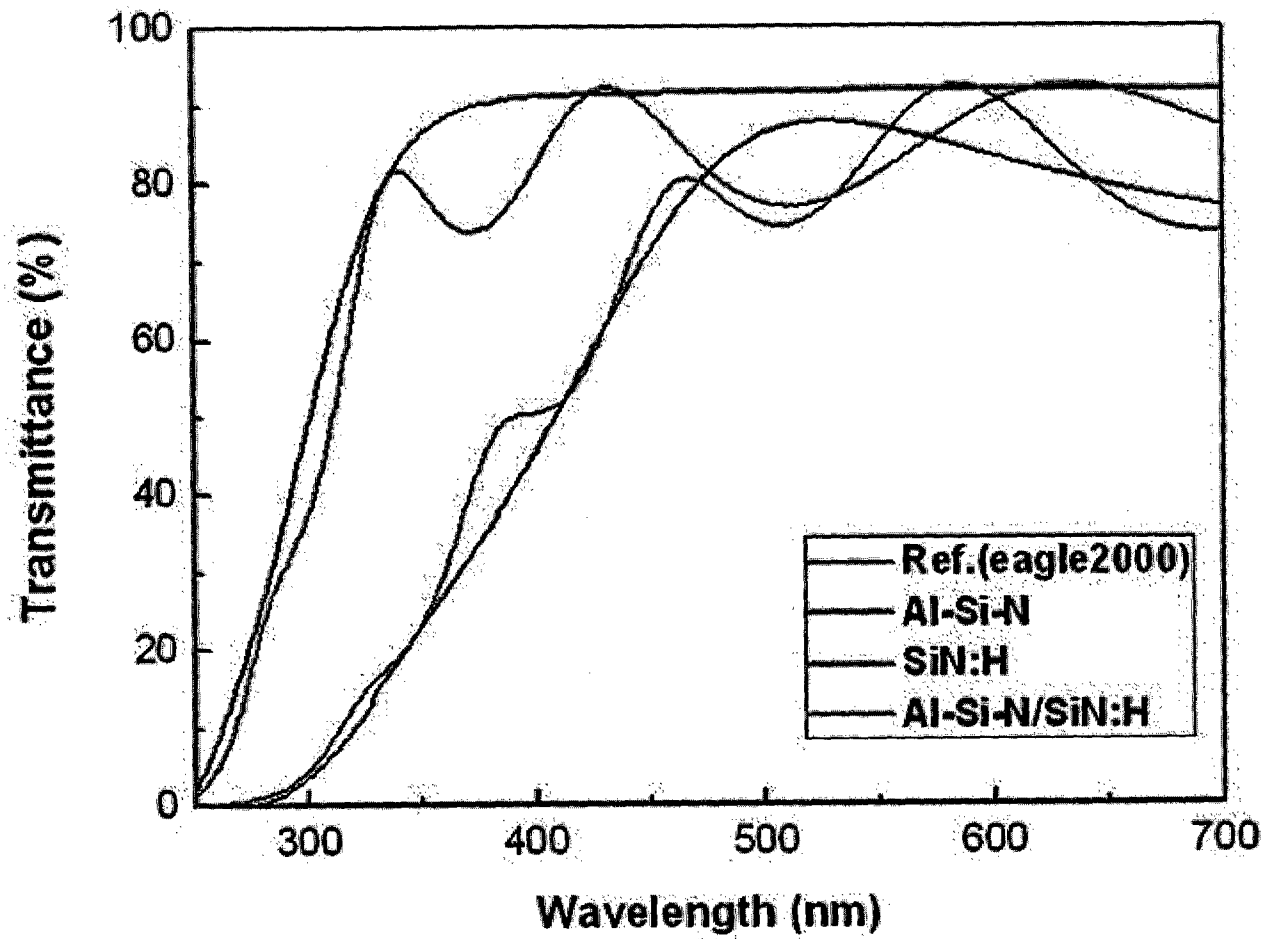
[Fig 6]



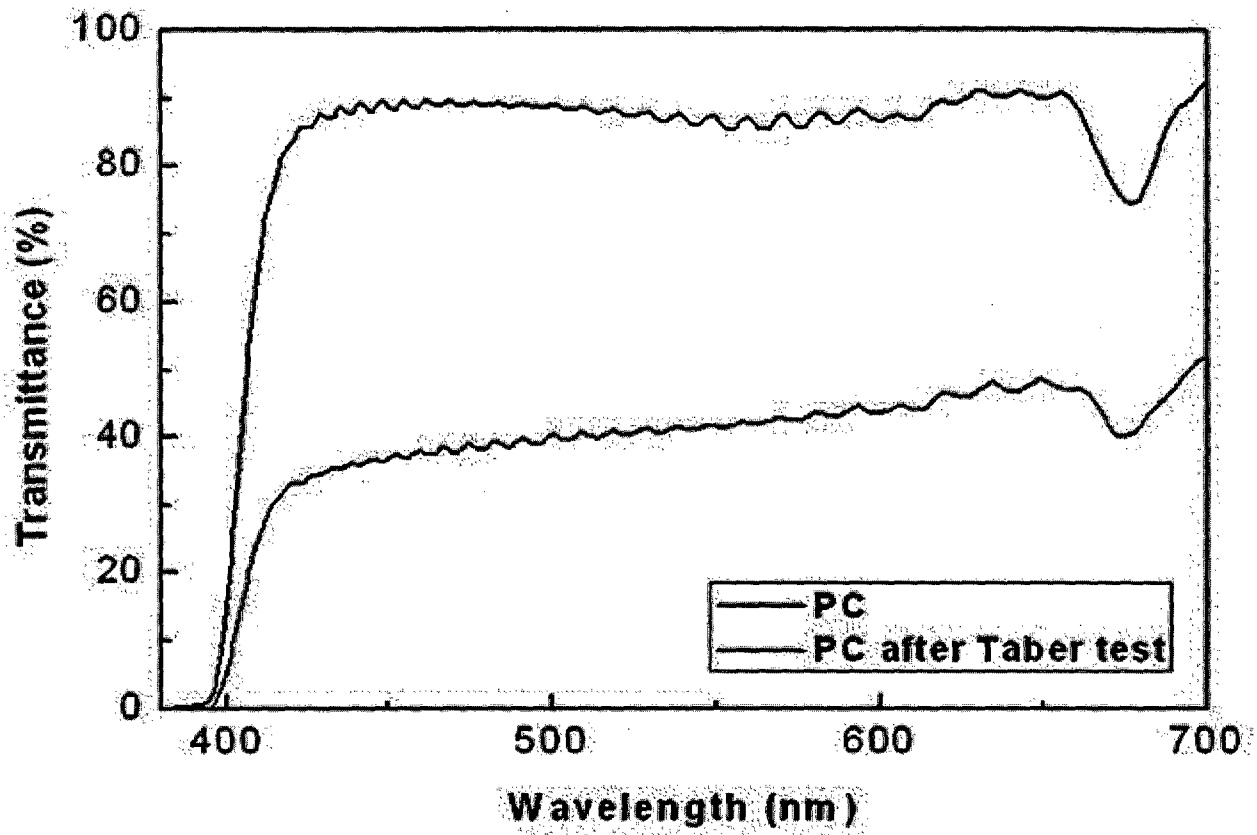
[Fig 7]



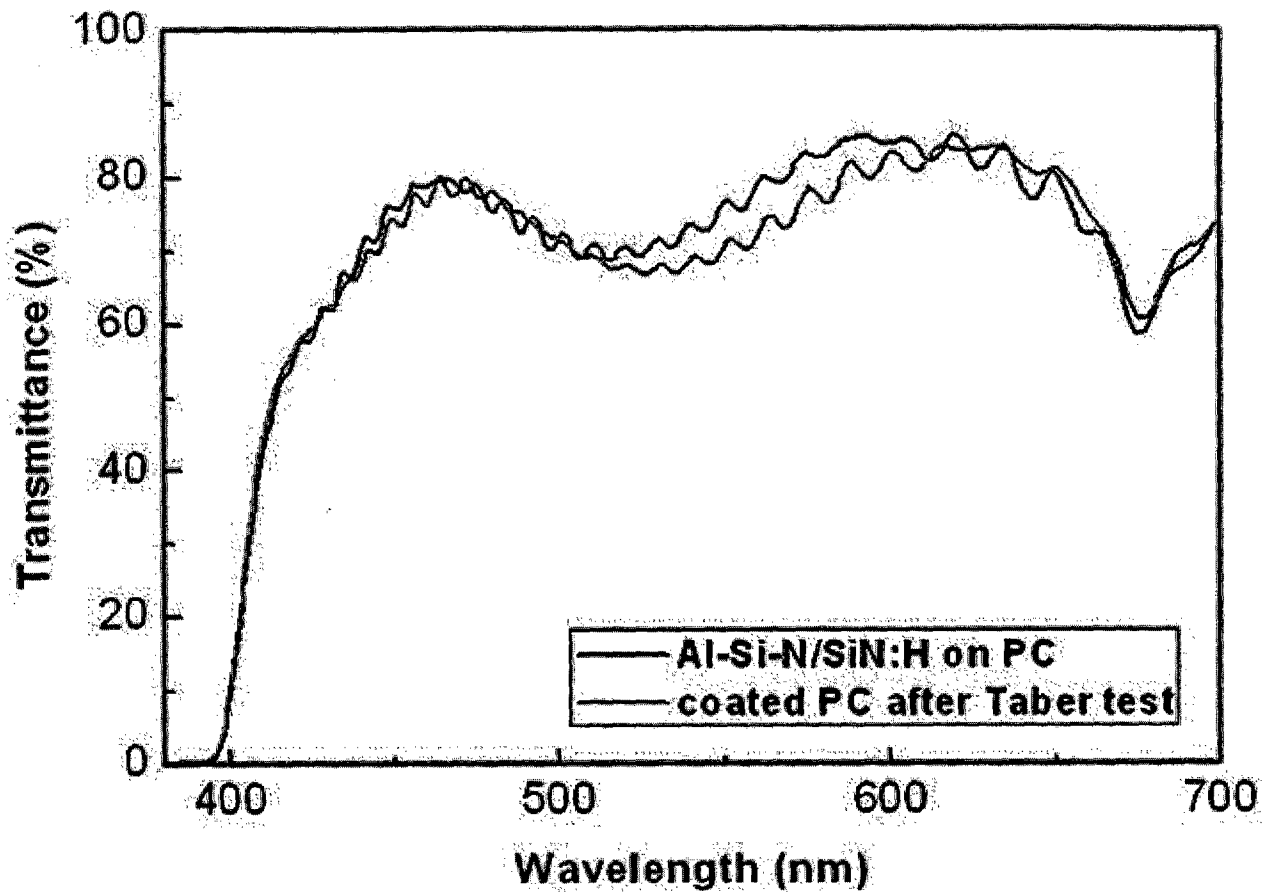
[Fig 8]



[Fig 9a]



[Fig 9b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/35(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 14/35; B32B 9/00; H01L 21/203; B65D 65/40; H01L 21/265; H01L 31/042; C23C 14/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polycarbonate, aluminum, silicon, nitride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1117261 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 February 2012	1-10,15-26
A	See abstract, claims 1, 3, 20, 22, 28, figure 1.	11-14
X	WO 2011-007543 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 20 January 2011	11
Y	See claims 12, 16, 17, 19, 20, paragraph [0148], figure 2.	1-10,12-26
Y	KR 10-0977330 B1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 20 August 2010	12-14,16-26
A	See claim 1, paragraphs [0012], [0041] to [0045].	1-11,15
Y	KR 10-2002-0078618 A (LEE, Jung Joong) 19 October 2002	3,4,8,9
A	See the detailed description on page 4.	1,2,5-7,10-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 APRIL 2014 (18.04.2014)

Date of mailing of the international search report

01 MAY 2014 (01.05.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/001161

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1117261 B1	24/02/2012	NONE	
WO 2011-007543 A1		CN 102470637 A	23/05/2012
		EP 2455220 A1	23/05/2012
		KR 10-2012-0031228 A	30/03/2012
		US 2012-0107607 A1	03/05/2012
		WO 2011-007543 A1	20/01/2011
KR 10-0977330 B1	20/08/2010	CN 101330114 A	24/12/2008
		CN 101330114 B	20/06/2012
		EP 1976022 A2	01/10/2008
		EP 1976022 A3	03/12/2008
		JP 2008-263189A	30/10/2008
		KR 10-2010-0044158 A	29/04/2010
		TW 200840070 A	01/10/2008
KR 10-2002-0078618 A	19/10/2002	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 14/35(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 14/35; B32B 9/00; H01L 21/203; B65D 65/40; H01L 21/265; H01L 31/042; C23C 14/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리카보네이트, 알루미늄, 실리콘, 질화막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1117261 B1 (한국과학기술연구원) 2012.02.24. 요약, 청구항 1, 3, 20, 22, 28, 도면1 참조.	1-10, 15-26
A		11-14
X	WO 2011-007543 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 2011.01.20. 청구항 12, 16, 17, 19, 20, 단락 [0148], 도면2 참조.	11
Y		1-10, 12-26
Y	KR 10-0977330 B1 (어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2010.08.20. 청구항 1, 단락 [0012], [0041] 내지 [0045] 참조.	12-14, 16-26
A		1-11, 15
Y	KR 10-2002-0078618 A (이정중) 2002.10.19. 상세한 설명 4쪽 참조.	3, 4, 8, 9
A		1, 2, 5-7, 10-26



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 04월 18일 (18.04.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 05월 01일 (01.05.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

백영환

전화번호 +82-42-481-3415



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1117261 B1	2012/02/24	없음	
WO 2011-007543 A1		CN 102470637 A EP 2455220 A1 KR 10-2012-0031228 A US 2012-0107607 A1 WO 2011-007543 A1	2012/05/23 2012/05/23 2012/03/30 2012/05/03 2011/01/20
KR 10-0977330 B1	2010/08/20	CN 101330114 A CN 101330114 B EP 1976022 A2 EP 1976022 A3 JP 2008-263189A KR 10-2010-0044158 A TW 200840070 A	2008/12/24 2012/06/20 2008/10/01 2008/12/03 2008/10/30 2010/04/29 2008/10/01
KR 10-2002-0078618 A	2002/10/19	없음	