



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월11일

(11) 등록번호 10-1930564

(24) 등록일자 2018년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7013593

(22) 출원일자(국제) 2011년10월06일

심사청구일자 2016년08월29일

(85) 번역문제출일자 2013년05월28일

(65) 공개번호 10-2014-0066967

(43) 공개일자 2014년06월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/004990

(87) 국제공개번호 WO 2012/055485

국제공개일자 2012년05월03일

(30) 우선권주장

10 2010 053 751.9 2010년12월08일 독일(DE)

61/407,656 2010년10월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20100167463 A1*

KR1020070064439 A

KR1020070114832 A

KR1020070121761 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

오를리콘 서피스 솔루션스 아크티엔게젤샤프트,
페피콘

스위스 8808 페피콘 에스제트 추러스트라쎄 120

(72) 발명자

람, 위르겐

스위스 체하-7304 마이엔펠트 뮐레번트스트라쎄
12

위드리그, 베노

스위스 체하-7310 배드 라가즈 키르히가쎄 7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김해중, 고광옥

전체 청구항 수 : 총 9 항

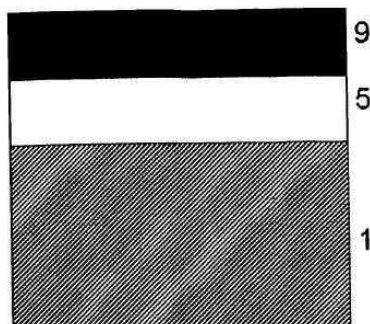
심사관 : 손동연

(54) 발명의 명칭 PVD를 이용한 몰리브덴 일산화물 레이어 및 그의 생산

(57) 요약

본 발명은 몰리브덴 산화물을 가진 몰리브덴 함유 레이어(molybdenum-containing layer)를 적어도 하나 포함하는 코팅에 관한 것으로, 상기 몰리브덴은 기본적으로 몰리브덴 일산화물(molybdenum monoxide)이다. 본 발명은 추가로, 상기 개시된 코팅의 생산을 위한 PVD 프로세스에 관한 것으로, 몰리브덴 일산화물을 함유하는 상기 레이어는 아크 증착(arc evaporation)에 의해 생산된다. 본 발명은 또한 상기 코팅을 갖는 부품에 관한 것이다.

대표도 - 도7a



(72) 발명자

그랜츠, 커스틴

스위스 체하-9403 골다히 씨와이든스트라쎄 3에이

세이버트, 플로리안

스위스 체하-9475 세벨렌 인더스트리스트라쎄 6

명세서

청구범위

청구항 1

몰리브덴 일산화물(molybdenum monoxide)인 적어도 하나의 몰리브덴 산화물 레이어,

적어도 하나의 몰리브덴 질화물 레이어, 및

몰리브덴-질소 화합물(molybdenum-nitrogen compounds)과 몰리브덴-산화 화합물(molybdenum-oxide compounds)을 함유하는 적어도 하나의 Mo-N-O 레이어를 포함하고,

몰리브덴 원자는 최대 하나의 산소 원자를 가진 화합물을 생성하며,

상기 Mo-N-O 레이어는 그레이드 레이어(graded layer)이고, 기판(substrate)에 가까운 경계 표면(boundary surface)에서 Mo-N-O 레이어 표면에 가까운 경계표면으로 갈수록 질소 농도는 감소하고 산소 농도는 증가하거나, 기판에 가까운 경계 표면에서 Mo-N-O 레이어 표면에 가까운 경계표면으로 갈수록 산소 농도는 감소하고 질소 농도는 증가하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 몰리브덴 산화물 레이어의 XRD 스펙트럼(spectrum)은 몰리브덴 이산화물(MoO_2)의 피크(peaks)도 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)의 피크(peaks)도 나타내지 않는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Mo-N-O 레이어(layer)는 몰리브덴 질화물 레이어와 몰리브덴 산화물 레이어 사이에 있는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅은 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)을 함유한 커버 레이어(cover layer)를 가지는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 8

제1항에 있어서,

적어도 하나의 접착 레이어(bonding layer) 및 적어도 하나의 기능 레이어(functional layer) 중 적어도 하나가 기체(base body)와 Mo 함유 레이어의 사이에 증착되는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 9

제1항에 있어서,

적어도 하나의 몰리브덴 질화물 레이어는 $(Mo_{1-x}, Me_x)A_aB_bC_c$ 를 함유하며, x 는 $0 \leq x \leq 0.99$ 범위에 있고, Me는 W, Ti, Al, Cr, Si, Zr, Ta, Nb, Ag, Cu 및 V의 그룹에서 그중 하나의 금속이거나 또는 이 그룹내의 금속의 둘 또는 둘 이상의 조합이며, 그리고,

A는 $0.5 \leq a \leq 1$ 인 질소(N),

B는 $0 \leq b \leq 0.5$ 인 탄소(C),

C는 $0 \leq c \leq 0.5$ 인 산소(O)이고,

상기 a, b 및 c는 N, C, 및 O 요소 사이의 원자 퍼센트(at%)를 나타내며 $a+b+c=1$ 이고, $x \geq c$ 인 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 10

제1항에 있어서,

적어도 하나의 몰리브덴 산화물 레이어는 $(Mo_{1-y}, Me_y)A_uB_vC_w$ 를 함유하며, y 는 $0 \leq y \leq 0.99$ 범위에 있고, Me는 W, Ti, Al, Cr, Si, Zr, Ta, Nb, Ag, Cu 및 V의 그룹에서 그중 하나의 금속이거나 또는 이 그룹내의 금속의 둘 또는 둘 이상의 조합이며, 그리고,

A는 $0.5 \leq u \leq 1$ 인 질소(N),

B는 $0 \leq v \leq 0.5$ 인 탄소(C),

C는 $0.5 \leq w \leq 1$ 인 산소(O)이고,

상기 u, v 및 w는 N, C, 및 O 요소 사이의 원자 퍼센트(at%)를 나타내며 $u+v+w=1$ 이고, $y \geq w$ 인 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항 내지 제3항, 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코팅의 생산을 위한 PVD 프로세스에 있어,

몰리브덴 일산화물은, 스파크 증착법(spark evaporation)에 의해 몰리브덴 일산화물 함유 레이어에 증착되는 것을 특징으로 하는 PVD 프로세스.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 몰리브덴 일산화물 함유 레이어는, 반응성 대기(reactive atmosphere)에서 몰리브덴을 함유한 적어도 하나의 타겟(target)을 스파크 증착시킴으로써 생산되는 것을 특징으로 하는 PVD 프로세스.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 강화된 슬라이딩 특성(sliding properties)을 나타내도록 요구되거나 또는 마찰 감소를 위해 일반적으로 윤활제를 써야만 하는 마찰시스템(tribological systems)에서 사용되는, 부품들(components) 또는 도구들(tools)의 코팅에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 가공할 물질 또는 대상 몸체(counter body)와 접촉 중에 스미어링(smearing)이 발생할 위험이 있는 부품들 또는 도구들의 코팅에 관한 것이다. 이러한 부품들의 예로는 엔진에서의 피스톤 링(piston rings), 피스톤 표면(piston surfaces), 인젝션 노즐(injection nozzles), 슬라이드 베어링(slide bearings), 가스켓 링(gasket rings) 뿐만 아니라 일반적으로 사용되는 슬라이딩 요소들(sliding elements) 및 기어 요소들(gear elements)을 들 수 있다. 또한 이러한 도구에 대한 추가의 예로는 알루미늄 가공산업 또는 플라스틱 가공산업의 프레스링 도구(pressing tools)와 같은 성형 도구(forming tools) 뿐 아니라 알루미늄, 스틸 및 여러 다양한 금속 합금의 기계가공을 위한 드릴(drills), 밀(mills), 절삭 삽입체(cutting inserts)와 같은 기계가공 도구들(machining tools), 또한 일반적으로 사용되는 성형(forming) 및 절단 도구(cutting tools)를 들 수 있다.

배경 기술

[0003] 특히, 산소 및 질소와의 혼합물에 있어 좋은 특성을 가진 것으로 알려진 몰리브덴(molybdenum)은, 마멸(wear and tear) 방지 코팅용으로 또는 윤활 재료로 사용 가능한 다양한 복합 재료(composite materials)를 생성할 수 있는 매우 흥미로운 원소로 입증되어 있다.

[0004] 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)이 마찰 시스템(tribological systems)에서의 중간 물질(intermediate material)로서, 즉 서로 마찰 중에 있는 2개의 몸체 사이에 제공되는 물질(이러한 중간 물질은 보통 윤활유로 제공된다)로서, 좋은 효과가 있다고 예시적으로 알려져 있는데, 왜냐하면 이것이 마찰 부하로 인한 마모를 감소시키기 때문이다(DE102006036101 A1 참조).

[0005] 하지만, 경제적으로 지속 가능한 방법으로 몰리브덴 산화물 레이어(molybdenum oxide layers)를 만드는 것, 특히 박막 기술(thin-film technology)에 의해 마멸 방지용 코팅의 용도로 몰리브덴 산화물 레이어를 만드는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

[0006] DE102006036101 A1에 개시되어 있는 코팅 방법은 밸브 요소들(valve elements)에 대해 특별히 기술하고 있으며, 몰리브덴에 기반한 내구성을 지닌 고형 윤활제(a durable solid lubricant)를 구현을 가능하게 한다. 이를 위해, 몰리브덴 입자들을 전기 아크 용접 프로세스의 틀(frame)에 있어서 용접 심(weld seam) 내에 포함시켰다. DE102006036101 A1의 발명자들은, 밸브 요소로 사용시, 후산화(post oxidation)를 거쳐 몰리브덴

삼산화물(MoO_3)을 형성함으로써 윤활 특성을 더 개선하였다고 추측하였다.

- [0007] US20090256215는 가스 센서들, 특히 일산화탄소(CO , carbon monoxide)에 기반한 화재감지(fire detection) 장치들의 생산을 위한, 몰리브덴 산화물(MoO_x) 레이어(layers)의 형성에 관한 여러 방법을 개시하고 있다. 상기 방법에 따르면, 대상물을 먼저 목표된 방식으로 마스크 한 다음, 전자빔(electron beam) 기술에 의해 45 ~ 150 Å 두께의 몰리브덴 레이어(a Mo layer)로 코팅시킨다. 이어서, 몰리브덴이 코팅된 대상물을 수일 동안 공기 또는 컨트롤된 분위기(controlled atmosphere) 내에서 열처리시켜 몰리브덴 산화물(MoO_x)이 성장할 수 있도록 한다. 발명자들은, O_2 대기 상태에서 1.2~1.6 atm의 압력 및 175~225 °C의 온도로 2~6 시간 동안 열처리시, 그들이 선호하는 몰리브덴 산화물 페이즈(molybdenum oxide phase) (carbon monoxide-selective phase $\beta\text{-MoO}_{3-\delta}$)가 성장하는 동안에 발생하는 특별한 장점들에 대해 언급하였다. 발명자들은 또한, 이전에 같은 목적으로, 졸-겔(Sol-Gel) 및 알에프 마그네트론 스퍼터링 프로세스(RF magnetron sputtering processes)에 의해 200~400 nm의 두께를 가진 몰리브덴 삼산화물(MoO_3) 박막을 생산하였다고 부수적으로 언급하였다.
- [0008] "Surface and Coatings Technology 163-164"(2003) 413~421 에서는, Cr_2O_3 와 MoO_3 의 혼합 분말을 사용하는 용사(thermal spraying, 溶射)에 의해 생산된 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 의 레이어들(layers)이 논의되었다. 상기 논문의 저자들에 의하면, 이러한 레이어들은 유사하게 생산된, MoO_3 가 없는 Cr_2O_3 레이어들과 비교하여 개선된 마찰 감소효과를 나타낸다.
- [0009] 몰리브덴 산화물(oxide) 레이어들과 달리, 마멸 방지용 코팅으로서는 몰리브덴 질화물(nitride) 레이어들의 생산과 이용이 더 많이 연구되어 왔다.
- [0010] "Journal of Materials Science Letters 5"(1986) 255-256 에서, 저자들은 플라즈마 용사(plasma thermal spraying)에 의한 몰리브덴 질화물 레이어들의 생산에 대해 예시적으로 설명하였다. 저자들은 또한, 상기 조사된 생산 프로세스에 의해 적은 양의 몰리브덴 이산화물(MoO_2)이 부산물로 생성되었다고 부수적으로 언급하였다. 그러나 몰리브덴 이산화물(MoO_2)은 사각형(tetragonal) 또는 단사(monoclinic) 구조를 가지고 이에 따라 거칠기 때문에, 따라서 마찰 감소에는 적합하지 않다는 점을 주목할 필요가 있다("Surface and Coatings Technology 163-164"(2003) 413~421 을 참조 바람).
- [0011] "Surface and Coatings Technology 167"(2003) 77-82 에 예시적으로 언급된 몰리브덴 질화물 레이어들의 생산을 위한 코팅기술로 다음과 같은 기술들이 추가로 알려져 있다.
- [0012] - 이온빔을 이용한 프로세스(ion beam-assisted processes)
- [0013] - 스퍼터(sputter), 스파크 증착(spark evaporation)과 같은 물리적 증착(physical vapor deposition), 즉 PVD 프로세스
- [0014] - 질소 이온을 몰리브덴이 기 코팅된 표면에 주입
- [0015] 또한, 위에서 언급한 간행물들에서, 확산장벽(擴散障壁, diffusion barrier), 초전도체(supra-conductor), 촉매(catalytic) 및 몰리브덴 질화물 레이어들의 마찰 특성에 대한 다양한 연구내용이 인용되고 있다. 따라서 몰리브덴 질화물은 그 구조에 기인한 특수한 물리적, 화학적 및 전기적 특성이 있고, 넓은 범위의 적용에 적합하다고 추론될 수 있다.
- [0016] "Surface and Coatings Technology 167"(2003) 77-82 에, 스파크 증착(spark evaporation)에 의해 생산된 Mo-N 레이어들의 페이즈 조성(phase composition)에 대한 테스트가 언급되었다. 여기에서, 스파크 증착에 의해 생산된 Mo-N 레이어 시스템들의 페이즈(phases)는 질소 압력, 기판 바이어스(substrate bias) 및 기판 온도 등의 변화에 의해 목표된 방식으로 조정될 수 있음을 발견하였다.
- [0017] DE19944977 B4는 연료분사 시스템에서 사용되는 마찰 접촉 면을 가진 저합금강(low-alloyed steel)의 경계 윤활(境界潤滑, boundary lubrication)에 대한 증가 방법을 언급하고 있다. 상기 방법은 저합금강 기판을 준비하는 단계, 그리고 이 저합금강 기판 위에, 저온에서 물리적 증착(physical vapor deposition), 즉 PVD 프로세스를 사용하여 금속 질화물 코팅 또는 다이아몬드와 같은 탄소 코팅을 형성하는 단계를 포함한다. 발명자들은 또한 이러한 연료분사 부품들에 대한 코팅이, 저윤활 특성을 가진 특정 연료의 윤활 특성을 개선하고 따라서 저윤활

특성을 가진 연료 조성물을 위한 보조 윤활유의 필요성을 감소 또는 최소화하는 효과를 유발한다고 언급하고 있으며, 발명자들은 다른 질화물 중에서도 몰리브덴 질화물이 코팅용으로 적합하다고 언급한다.

- [0018] "Surface and Coatings Technology 174-175"(2003) 713-719 에는, PVD로 생산된 몰리브덴 질화물 레이어들이 마찰 분야에 사용되어, 마찰 때문에 고온의 산화 환경에 놓이게 되면, 몰리브덴 질화물 레이어들이 산화한다는 것이 보고되었다. 저자들은, 몰리브덴 질화물 레이어들이 산화할 때, 산화 레이어의 표면 특성이 마찰 및 마멸 메커니즘을 지배하기 시작한다고 추가로 언급한다.
- [0019] DE29620687 U1에 개시되어 있듯이, 몰리브덴이 함유된 코팅은 슬라이딩(sliding) 특성을 좋게 만들 수 있다. 이 특허는 스틸(steel)로 된 수술도구에 대한 코팅 형성 프로세스에 대해 설명하고 있다. 코팅 형성을 위해, 상기 수술도구는 질소 대기(nitrogen atmosphere)에 놓인다. 이러한 질소 대기에서, 전기 라이트 아크(electric light arc)가 생성되는데 이 목적을 위해 질화물 형태(nitride formers)가 함유된 합금 전극들이 사용된다. 전극들은 라이트 아크에서 증발한다. 증발된 금속 원자들은 스틸(steel) 위에 증착되고, 질소와 결합한다. 전극으로 사용되는 합금들은 티타늄 및/또는 크롬뿐만 아니라 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다. 금속 질화물 형태로는 티타늄 및/또는 크롬 및/또는 필요시 몰리브덴이 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위해, 더 많거나 또는 더 적은 비율의 알루미늄이 첨가되는 것이 바람직할 수 있다. 발명자들은 이에 따라 생산된 코팅이 다음의 장점들이 있다고 보고하고 있다.
- [0020] - 대단히 매끄러운 표면을 가지므로 따라서 절단 도구(cutting instruments)에 있어 특별히 양호한 슬라이딩 특성(sliding properties)을 가짐.
- [0021] - 높은 수준의 경도(hardness)를 가지므로 따라서 기계적 손상(mechanical damages)에 대한 내구성을 증가시킴.
- [0022] - 증착시 스틸 표면에 질소와 금속의 주입을 통해 코팅과 스틸 사이의 접착력을 높임. 발명자들에 따르면, 알루미늄이 특히 질소에 잘 반응하며, 스틸 표면에 질소 원자의 주입으로 코팅과 스틸 사이의 접착력을 높이는 결과를 유발하고, 이는 결과적으로 스틸 표면의 경화(硬化, hardening)를 증가시킴.
- [0023] - 발명자들에 따르면, 레이어내의 티타늄과 크롬에 의해 특히 높은 내부식성을 가짐.
- [0024] SU1832751 A1은, 기관에 몰리브덴 질화물(Mo-N) 레이어들의 막 접착이 충분치 않을 때, 막 접착의 개선을 위해 해당 기관에 대한 전처리(pre-treatments)를 수행할 수 있음을 개시하고 있다.
- [0025] JP2006255708에서, 이시카와는 특히, 다음과 같은 구성요소들을 포함하는 내마모 코팅에 대해 언급하고 있다.
- [0026] - 적어도 15 원자 퍼센트(at%)의 규소(silicium) (금속 구성요소).
- [0027] - 5 ~ 85 원자 퍼센트(at%) 사이의 질소 (비금속 구성요소).
- [0028] - 0.1~10 원자 퍼센트(at%) 사이의 산소 (비금속 구성요소).
- [0029] 몰리브덴 함유 레이어들, 특히 몰리브덴 질화물(Mo-N)과 몰리브덴 산화물을 함유한 레이어들의 생산방법에 대해 다음과 같은 출원 특허들이 추가로 알려져 있다.
- [0030] - Mo-N 코팅된 연료분사 장치(DE19944977 B4)
- [0031] - 200℃ 온도에서 PVD 기술로 증착(deposited)한 Mo-N 코팅된 분사 시스템(US2010078314 A1)
- [0032] - 몰리브덴과 몰리브덴 산화물을 가진 용사(thermal sprayed 溶射) 코팅된 실린더 라이너(cylinder liner)(W09521994 A1)
- [0033] EP1783244에 도시된 후산화 효과(post-oxidation effect)에 대해 유념해 보는 것은 흥미롭다. 본 특허에서 야마모토 등의 발명자들은 절단 및 성형 도구들(cutting and forming tools)에 대한 하드 표면 코팅(hard surface coatings)을 언급하고 있으며, 상기 하드 표면 코팅은 몰리브덴 또는 텅스텐을 함유하는 적어도 하나의 질화물 레이어 또는 질화 탄화물 레이어(nitride carbide layer)를 포함하는데, 상기 레이어는 스퍼터(sputter) 및/또는 아크 기술에 의해 증착시키고, 코팅 표면은 대개는 슬라이딩 표면과 가까운 곳에서 발생하는 온도와 가까운 온도에서 후산화시킨다(post-oxidaze). 발명자들은 몰리브덴 질화물(Mo-N) 레이어들의 후산화를 위한 제품으로

MoO₂와 MoO₃를 언급하고 있다.

[0034] 그러나 후산화 효과(post-oxidation effect)는 다음과 같은 단점이 있다.

[0035] - 한편으로는, 후산화 효과는 통제되지 않은 방식으로 발생하고, MoO₃ 뿐만 아니라 MoO₂도 생성 유발한다는 점을 주목해야만 한다. 상기에 이미 언급되었듯이, MoO₂는, 예컨대 양호한 슬라이딩 특성이 요구되는 것과 관련하여 마찰 특성이 매우 좋지 않다.

[0036] - 다른 한편으로는, 높은 기계적 하중을 받는 곳에 몰리브덴 질화물(Mo-N) 레이어들을 적용시, 상기 반응(Mo-N의 후산화 반응)뿐만 아니라 MoO₃의 예측된 윤활 특성을 동반한 Mo-N의 슬라이딩 특성까지도 안정되지 않게 되는데, 왜냐하면, 적용시 생산되는 산화 화합물 특히, MoO₃ 입자가 몰리브덴 질화물(Mo-N) 레이어로부터 지속적으로 이탈하기 때문이다. 이는 몰리브덴 질화물(Mo-N) 레이어 표면의 추가 산화를 빠르게 유발하고, 프로세스가 진행됨에 따라 몰리브덴 질화물(Mo-N) 레이어의 분해에 이르게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0037] 본 발명의 과제는, 여타의 양호한 마찰 특성 및/또는 전기적 특성들에 더하여, 특히, 양호하고 안정적인 윤활 특성 및/또는 개선된 평활도(smoothness)를 가지며, 또한 바람직하게는, 현재까지 알려진 레이어들에 대한 상술한 단점들을 적어도 부분적으로 회색시키는, 개선된 레이어 및 그의 생산 방법을 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0038] 상기 과제는, 본 발명에 따라, 안정된 몰리브덴 산화물을 포함하는 경질 물질 레이어(hard material layer)의 생산에 의해 해결된다.

[0039] 상기 과제는 특히, 본 발명에 따라, 안정적인 몰리브덴 산화물을 포함하는 몰리브덴 질산화(Mo-(N-O)) 레이어의 생산에 의해 해결된다.

[0040] 또한, 레이어에 안정적인 몰리브덴 산화물 조합물이 형성될 수 있도록 산소가 몰리브덴과 목표된 방식으로 반응할 수 있도록 하는 독창적으로 컨트롤된 PVD 프로세스(controlled PVD process)가 제안된다.

[0041] 특히, 레이어에 MoO₂ 및/또는 MoO₃ 화합물의 형성됨이 없이, 산소가 기본적으로 몰리브덴 질화물(Mo-N)에 목표된 방식으로 통합되도록 하는, 독창적으로 컨트롤된 PVD 프로세스가 또한 제안된다. 부수적으로, 본 발명에 따른 프로세스에 의해, 고형 윤활제(solid lubricant)로 사용가능도록 MoO₃ 레이어를 표면에서 증착시키는 것이 가능하다.

[0042] 바람직한 실시예에 따른 본 발명에 따른 레이어 시스템은 산소 농도(an oxygen concentration)가 ≥ 0.03 인 다음의 2개 레이어들 중 적어도 하나를 포함하고, 바람직하게는 적어도 다음의 2개 레이어들을 포함한다;

[0043] - 제 1 레이어(a first layer): 특히 매우 높은 기계적 안정성을 가지고, (Mo_{1-x}, Me_x) A_aB_bC_c를 함유하며, x는 $0 \leq x \leq 0.99$ 의 범위에 있고, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.5$ 이고, Me는 W, Ti, Al, Cr, Si, Zr, Ta, Nb, Ag, Cu 및 V의 그룹에서 그중 하나의 금속이거나 이 그룹내의 금속의 둘 또는 둘 이상의 조합이며, 그리고,

[0044] A는 $0.5 \leq a \leq 1$ 인 질소(N),

[0045] B는 $0 \leq b \leq 0.5$ 인 탄소(C),

[0046] C는 $0 \leq c \leq 0.5$ 인 산소(O)이고,

[0047] 상기 a, b, c는 N, C, 및 O 요소 사이에서 원자 퍼센트(at%)를 나타내며 $a+b+c=1$ 이고, 더 추가 요소가 제공될 수 있지만, 바람직하게는 제공되지 않음.

[0048] - 제 2 레이어(a second layer): 특히 매우 높은 윤활 특성 및 슬라이딩 특성을 가지고, (Mo_{1-y}, Me_y) A_aB_bC_w를

함유하며, y 는 $0 \leq y \leq 0.99$ 범위에 있고, 바람직하게는 $0 \leq y \leq 0.5$ 이고, Me는 W, Ti, Al, Cr, Si, Zr, Ta, Nb, Ag, Cu 및 V의 그룹에서 그중 하나의 금속이거나 이 그룹내의 금속의 둘 또는 둘 이상의 조합이며, 그리고,

- [0049] A는 $0.5 \leq u \leq 1$ 인 질소(N),
- [0050] B는 $0 \leq v \leq 0.5$ 인 탄소(C),
- [0051] C는 $0.5 \leq w \leq 1$ 인 산소(O)이고,
- [0052] 상기 u, v, w는 N, C, 및 O 요소 사이에서 원자 퍼센트(at%)를 나타내며 $u+v+w=1$ 이고, 더 추가 요소가 제공될 수 있지만, 바람직하게는 제공되지 않음.
- [0053] 본 발명에 따른 레이어는 바람직하게는, 비반응성 가스대기(non-reactive gas atmosphere) 또는 반응성 가스 대기(reactive gas atmosphere)에서 PVD 레이어를 생산하는 PVD 프로세스 중에(산소의 첨가 없이), 점차적으로 챔버 내에 공급된 반응성 가스(the reactive gas)를 부분적으로 산소로 대체함으로써 상기 레이어에서 몰리브덴 일산화물(molybdenum monoxide, MoO)이 생성되도록 하는 프로세스 조건하에서 만들어진다. 코팅 챔버 내에서 몰리브덴 일산화물(MoO)을 생산하는데 필요한 몰리브덴은 몰리브덴을 함유한 타겟(a target)으로부터 공급되며, 이 타겟은 따라서 PVD 소스(source) 내, 바람직하게는 아크 증착 소스 내로 통합된다. 몰리브덴 함유 타겟을 가진 PVD 소스는 적어도 코팅 챔버 내에 산소가 첨가되기 직전에 활성화되어야 한다.
- [0054] 몰리브덴 일산화물(MoO)은 몰리브덴 이산화물(MoO₂) 및 몰리브덴 삼산화물(MoO₃)과 비교하여 다음과 같은 장점들이 있다.
- [0055] - MoO는 MoO₂와 반대로 거칠지 않음.
- [0056] - MoO는 MoO₃와 같이, 매우 양호한 윤활 및 슬라이딩 특성이 보유하면서도, MoO₂, MoO₃와 비교하여 훨씬 높은 안정성을 가진 것으로 입증됨.
- [0057] - MoO는 스미어링(smearing)에 대해 효과적임.
- [0058] 상기 프로세스는 바람직하게는, 순수 질소 대기에서 육각 페이즈(hexagonal phase)의 몰리브덴 질화물(MoN)을 생산하는, 그러나 산소의 첨가를 통해, 질소를 점차적으로 부분적으로 산소로 대체하여, 몰리브덴 일산화물을 레이어에 생성하는 프로세스 조건 하에서 발생한다. 몰리브덴 일산화물(MoO)은 기계적으로 가혹한 사용조건 상태에서도 안정적으로 유지되면서 레이어 위에 존재하므로, 몰리브덴 일산화물(MoO) 레이어의 후산화 확산을 방지 또는 억제하고 따라서 몰리브덴 질화물도 안정화시킬 수 있다.
- [0059] 본 발명의 합성 레이어들은 엑스레이 스펙트럼(x-ray spectrum)에서, 전형적인 몰리브덴 이산화물의 피크(peaks) 및 몰리브덴 삼산화물의 피크가 나타내지 않는다. 그러나 이러한 레이어들은, 분석시(예컨대, 고에너지 중이온(high-energy heavy ions)의 ERD(Elastic Recoil Detection)에 의한 양적 요소 분석(quantitative elemental analysis)), 만약 산소를 순수 몰리브덴 일산화물(MoO)에 연계시킬 경우, 3 at% 이상, 50 at% 미만의 산소 함량을 보여준다.
- [0060] 특수한 적용예들에서, 탄소(C), 보론(B), 규소(Si), 텅스텐(W) 또는 구리(CU)와 같은 추가 요소들이 몰리브덴 질산화물(Mo-N-O) 레이어에 첨가될 수 있다.
- [0061] 많은 형태의 스틸에서, 예컨대 TiAlN 또는 CrAlN 과 같은 전통적 방식으로 코팅된 부품들 또는 도구들의 표면에 스미어링(smearing)이 발생하는 문제가 있는데, 이는 예컨대 터닝(turning), 브로칭(broaching) 또는 밀링(milling)과 같은 금속 가공에 있어 특히 불필요한 현상이다. 발명자들은 이러한 형태의 스틸에서 나타나는 스미어링이, 스파크 증착에 의해 MoN으로 코팅함으로써 적어도 대부분이 방지된다고 추가로 언급하였다.
- [0062] 이는 또한 몰리브덴 질화물을 다른 질화물들에 알맞은 양으로 통합시킬 때 특히 적용된다. 이는, 기본 질화물이 가진 원래의 좋은 특성은 보존되지만, 몰리브덴 질화물의 첨가로 인해 스미어링이 추가적으로 방지될 수 있다는 것을 의미한다. 여기서 또한, MoN의 상당 부분 또는 전체를 부분적으로 MoO로 대체함으로써, 바람직하게는 레이어 표면에서, 통제되지 않는(uncontrolled) 후산화를 통한 MoN의 감소를 방지하거나 적어도 억제할 수 있다.
- [0063] 또한 발명자들은 스파크 증착과 펄스(pulsed) 스파크 증착에 의해 처음으로 높은 농도(concentration)(≥ 50 at

%)의 몰리브덴 산화물을 가진 상대적으로 두터운 몰리브덴 함유 레이어들(>50nm)을 생산할 수 있었다.

- [0064] PVD 공정에서 몰리브덴 질산화물(Mo-N-O) 레이어들의 합성은, 예컨대 반응 스파크 증착법(reactive spark evaporation)에 의해 플라즈마 반응 코팅(plasma-assisted reactive coating)을 거쳐 일어나며, 몰리브덴 타깃 상의 음극 스파크(cathodic spark)는 전형적으로 0.1 Pa와 10 Pa 사이의 질소 대기에서 운용된다. 산소의 첨가는 몰리브덴 산화물인 Mo-O 화합물의 생성을 야기한다.
- [0065] 몰리브덴으로부터 생성된 기존의 알려진 산화물, 즉 MoO_2 와 MoO_3 는 상술한 바와 같이 쉽게 휘발되는 특성이 있다. MoO_3 는 500℃와 600℃ 온도에서 승화, 즉 가스 상태로 이행(transition)된다. 반응 플라즈마(a reactive plasma)에서, 이러한 가스 상태로의 이행은, 상대적으로 낮은 기판 온도에서의 플라즈마의 높은 반응성에 기인하여 발생한다. 이는 이러한 이행(transition)이 기판 온도에 의해서가 아닌, 플라즈마의 반응성에 의해 유발된다는 것을 의미한다. 이는 결국, 레이어 증착시, 고형의 윤활제(solid lubricant)가 분말의(powdery) 몰리브덴 산화물(MoO_2 또는 MoO_3) 형태로 통합되는 것이 방지될 수 있도록, 가스 상태의 Mo-O 화합물을 매우 정교하게 제어해야만 한다는 것을 의미한다.
- [0066] 설명의 목적으로, Mo-N, Mo-O 및 Mo-N-O 레이어들의 파열 단면도를 스캐닝한 몇몇 전자 현미경 사진들(SEM 이미지들)의 예를 사용하여 논의될 것이다.
- [0067] 도 1은 몰리브덴 질화물 MoN 레이어들에 대한 전형적인 레이어 모폴로지(layer morphology)의 도시로, 발명자들은 반응 스파크 증착법(reactive spark evaporation)에 의해 상기 MoN 레이어들을 생산하였다.
- [0068] 발명자들은 크롬 질화물(CrN)로 된 접착 레이어(bonding layer)(접착 레이어의 두께는 약 300nm) 위에 몰리브덴 질화물(MoN)을 증착하였다. MoN 레이어는 450℃ 온도 및 220A의 스파크 전류에서 Mo 타깃으로 생산되었다. 질소 압력은 3.5 Pa였고, 20V의 기판 바이어스가 사용되었다.
- [0069] 파열단면도의 SEM 이미지는 촘촘한 레이어 모폴로지(layer morphology)를 보여주고 있다. 경도(hardness)는 3000 ± 500 의 전형적인 값으로 측정되었다. 상기 레이어는 스파크 증착법에 의해 일반적으로 생산한 레이어들과 비교하여 비정상적으로 낮은 $R_z=1.07\mu\text{m}$, $R_a=0.13\mu\text{m}$ 의 거칠기(roughness)를 보여주었다.
- [0070] 또한, 증착된 레이어들의 마찰 계수들(friction coefficients)이 결정되었으며, 이를 위해 SRV 테스트 즉, Optimol Instruents Pruftechnik 주식회사의 마찰시험기(tribometer)가 사용되었다. SRV 테스트 수행시, 테스트 챔버에 장착된 2개의 테스트 대상물(디스크(disk)상의 구(sphere))은 소정의 힘으로 서로 압력을 받는다. 측정을 하는 동안, 상단 테스트 대상물, 이 경우에 대상 몸체(counter body, 코팅되지 않은 100Cr6 스틸 구(sphere))는 하단 테스트 대상물(코팅된 테스트 디스크) 위에서 진동하였다. 측정을 위해, 주파수, 글라이드 패스(glide path), 테스트 힘(test force), 테스트 온도 및 테스트 유지시간(test duration)이 사전에 지정되었다. 측정을 하는 동안, 마찰력은 센서에 의해 지속적으로 기록되었고 따라서 마찰값은 자동적으로 컴퓨터에 저장되었다. 두 개의 테스트 대상물 상에서 측정시 발생하는 마멸(wear and tear) 또한 측정 후에 계산되었다.
- [0071] SRV 테스트시 측정된 마찰계수 및 MoN으로 코팅된 테스트 디스크 상에서 사용된 100Cr6 스틸 대상 몸체에 대한 스미어링(smearing)과 관련한 관찰결과가 표 1에 나와있다. SRV 테스트에서의 모든 측정을 위해, 주파수, 글라이드 패스(glide path), 테스트 힘(test force), 테스트 온도 및 테스트 유지시간(test duration)과 같은 동일한 파라미터들(parameters)이 사전에 지정되었다. 그러나, 측정은 표 1에 나와 있듯이, 3개의 각기 다른 테스트 공정들 후에 수행되었다.
- [0072] 모든 측정에서 대상 몸체(counter body)로 100Cr6 스틸의 구(sphere)가 사용되었으므로, 코팅된 테스트 디스크의 접촉 표면상의 스틸로부터 스미어링(smearing)이 나타난다는 것이 예상될 수 있었으며, 기존의 설정 조건하에서는 일반적인 사항이다. 그러나, 발명자들은 놀랍게도 MoN으로 코팅된 테스트 디스크의 접촉 표면상의 대상 몸체에서는 스미어링(smearing)이 발생하지 않았음을 발견하였다.

표 1

- [0073] 스파크 증착에 의해 생산된 MoN 레이어들의 마찰계수(friction coefficients) 및 SRV 테스트에서 레이어들 상의 대상 몸체에 대한 스미어링(Smearing) 관찰

SRV 테스트에서 측정을 위한 테스트 공정 구분	측정 마찰계수 [μ m]	MoN에서 100Cr6 스틸의 스미어링(Smearing)
드라이 러닝 테스트(dry running tests) - 코팅후 별도의 처리공정을 거치지 않은 코팅 디스크	~ 0.6	없음
드라이 러닝 테스트(dry running tests) - 코팅후 추가로 폴리싱(polishing) 공정을 거친 코팅 디스크	~ 0.5	없음
윤활 테스트(lubricated tests) - 코팅후 추가로 폴리싱(polishing) 공정을 거친 코팅 디스크	~ 0.08	없음

- [0074] 도 4의 엑스레이 회절 스펙트럼(x-ray diffraction (XRD) spectrum)은 스파크 증착에 의해 생산된 MoN에 대한 전형적인 브래그 반사(Bragg reflexes)를 보여주고 있다.
- [0075] 도 2는 CrN 접착 레이어 위에 증착된 Mo-N-O 레이어의 도시를 보여주고 있다. Mo-N-O 레이어는 약 300nm의 CrN 접착 레이어 위에, 상기에 언급된 MoN 레이어들과 동일한 조건인 450℃의 기판 온도 및 220A의 스파크 전류에서 생산되었다. 순수 질소로 수분 간의 짧은 페이즈(phase) 후에, 산소를 프로세스에 추가시켜 질소 압력을 3.5 Pa로 조절함에 있어서, 산소 유량(oxygen flow)을 약 2시간에 걸쳐 50sccm에서 800sccm으로 점진적으로 그리고 선형적으로 증가시켰다.
- [0076] 파열 단면의 SEM 이미지는 마지막 세번째 레이어에서 루즈 레이어 구조(loose layer construction)로의 명확한 이행을 보여주고 있다(도 2에 도시된 바와 같이).
- [0077] 상단 레이어(upper layer)는 스미어링 특성이 있으나 다른 기계적 저항성(mechanical resistance)은 거의 없는 느슨히 증착된 MoO₃ 레이어를 보여주고 있다.
- [0078] 관련기술분야의 전문가에 있어서, 하나의 레이어 시스템(layer system)에 이러한 레이어를 통합(integration)하는 구조는 접착 문제(bonding problems)를 야기할 것이라는 것이 자명할 것이다. 발명자들은 레이어의 마지막 제 3층내의 이러한 바람직하지 못한 구조에 대한 원인이 코팅 챔버 내의 몰리브덴 원자, 심지어 기 생산된 MoN 레이어 내의 몰리브덴 원자와, 코팅 챔버 내에 첨가된 산소와의 빠른 반응으로부터 기인한다고 보고 있다. 따라서 본 발명자는, 이러한 빠른 반응이, 특정한 산소의 흐름으로부터, 코팅시 MoO₂, MoO₃와 같은 휘발성 몰리브덴 산화물의 형성을 지속적으로 촉진한다고 추정한다.
- [0079] 따라서 이러한 결과는 코팅 도중에, 즉 몰리브덴 일산화물(MoO)과 같은 휘발성 몰리브덴 산화물이 레이어 시스템에 통합되는 방식으로 산소의 흐름을 제어하기 위해, MoO₂ 및 MoO₃의 승화(sublimation) 방지의 중요성을 강조한다.
- [0080] 그러나 본 발명에 따르면, 레이어 표면에 몰리브덴 삼산화물(MoO₃)을 층의 생성이 완료될 때까지, 예컨대 MoO 위의 MoO₃와 같은 소프트 런-인 레이어(a soft run-in layer)를 생성하도록 레이어가 완성될 때까지 높은 산소 유량으로 작동하는 것이 유리할 수 있다.
- [0081] 도 5는 도 2에 도시된 Mo-N-O 레이어의 엑스레이 회절 분석(XRD)에 의해 생성된 XRD 스펙트럼을 보여주고 있다. 또한 ISDN 데이터베이스로부터의 참조자료와 비교하면 양호한 고형 윤활제(solid lubricant)로 기능하는 MoO₃의 형성을 확인할 수 있다.
- [0082] 도 2에 도시된 레이어에서는, 레이어의 상단부가 반복 측정을 위해서는 너무 부드럽기 때문에 표면 거칠기(surface roughness)를 파악할 수가 없었다, 전처리에 영향받지 않는 레이어들의 마찰계수가 SRV 테스트에서 다시 결정되었다. SRV 테스트는 드라이-런(dry-run) 상태에서, 상기에 언급된 동일한 테스트 파라미터들로 수행되었다. 이러한 레이어들은 SRV 테스트 전 코팅 표면에서 MoO₃ 레이어가 손실되는 것을 막기 위해 차후에 폴리싱되지 않았다.
- [0083] 이러한 방법으로 측정된 이러한 레이어들의 마찰계수는 0.75였고, 이는 놀랍게도 SRV 테스트에서 정확히 동일한 조건(동일 테스트 파라미터, 동일 테스트 절차)에서 특징지어진 순수 MoN 레이어들의 마찰계수보다도 높다. 본

발명자들은, 이러한 예상치 못한 결과는 아마도 Mo-N-O 에 몰리브덴 이산화물(MoO₂)이 통합되었음에 기인한다고 추측하고 있다. 관련 문헌에서 알려져 있고, 상기에 이미 언급되었듯이, MoO₂은 대단히 거칠다. 어떻게 본 발명의 생산 프로세스에서 MoO₂의 생성을 피할 수 있는가가 아래에 추가로 논의될 것이다.

- [0084] 도 3은 산소함량 제어에 따른 본 발명에 의해 생성된 레이어의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 도 3의 레이어는 도 2에 도시된 레이어와는 확연히 다른 모폴로지를 보여주고 있다. 산소함량 제어에 따라 생산된 본 발명의 레이어 모폴로지는 MoN의 것과 비슷하나, 레이어 내의 산소 비율이 5 at% 이상이라는 것이 에너지 분산 엑스레이 미시분석(energy-dispersive X-ray microanalysis, EDX)에 의해 입증될 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따라 수행된 생산 프로세스는 기본적으로 MoN 레이어에서 몰리브덴 일산화물(MoO)의 페이즈 생성(phase formation)만을 야기하며, Mo₂(N_dO_e) 레이어에서 산소의 원자 농도(atomic concentration) e는, d, e 및 z가 원자 퍼센트(at%)이고 $z \geq d + e$ 인 조건하에서 $e=0.03$ 과 1 사이에 있다.
- [0086] 이에 따라, Mo의 z-(D+y) 비율은 질소 및/또는 산소와 반응하지 않는 몰리브덴에 일치한다. 이는 예컨대 스파크 증착시, 작은 방울(droplets)과 같은 프로세서날 써클(professional circles)에서 알려지고, 완전 반응하지 않는 몰리브덴에서 발생하는, 레이어 내에 통합된 집합체(conglomerates)의 형태로 발생한다.
- [0087] 도 3에 도시된 레이어는 접착 레이어(bonding layer) 없이 증착되었다. 이러한 본 발명의 레이어 증착을 위해, 2개의 몰리브덴 타겟들이 사용되었으며, 둘 다 220A의 스파크 전류에서 운용되었다. 코팅 프로세스에서 총 압력은 4 Pa로 일정하게 세팅되었으며, 이는 코팅 챔버 내에 질소 주입시 처음 설정된 값이다. 프로세스 파라미터들은, 총 레이어 두께에 도달될 때까지, 상기 조절된 총 압력에 매번 40초 이상 50sccm의 산소 유량을 더하고, 이후 다시 3분 동안 산소 유량을 차단하는, 교차적이고 지속적인 방식으로 전체 증착 공정 동안 변동되었다.
- [0088] 에너지 분산 엑스레이 미시분석(EDX)에 의해, 본 발명에 따라 증착된 레이어들은 10 at% 이상의 산소 비율을 나타내도록 설정되었다.
- [0089] 그러나, 본 레이어의 XRD 스펙트럼에서는, 독특한 몰리브덴 이산화물 또는 몰리브덴 삼산화물 피크가, 도 5에서는 보이지라도, 발견되지 않을 수 있다(도 6 참조).
- [0090] 따라서 스파크 증착으로 생산된 Mo-O 레이어들은, 안정적이고 연성인(ductile) MoO(몰리브덴 일산화물)을 생산할 수 있고 MoN 매트릭스(matrix)에 통합할 수 있거나 또는 개별 레이어(individual layer)에도 합성시킬 수 있는 방식으로 산소 유량이 제어될 수 있음을 보여준다. 거친 MoO₂를 통합시킨 MoO₃를 레이어로, 또는 MoO₂를 거의 통합시키지 않은 MoO₃로의 이행(transition)은 빠른 산화물 램프(oxide ramp)에서 달성될 수 있으며, 이에 따라 동일 프로세스에서 고형의 표면 윤활(a solid surface lubrication)에 대한 생산이 가능하다.
- [0091] 상기에 언급되었듯이, 이러한 방식으로 생산된 외곽의 MoO₃ 레이어는 런-인 레이어(run-in layer)로써 특별히 잘 적용된다.
- [0092] 독창적으로 이용된 스파크 증착법 및 펄스 스파크 증착 프로세스의 유연성에 의해, 본 발명의 MoO 레이어들은 또한 어떠한 레이어에도 통합될 수 있다. MoO 레이어들과 런-인 레이어로 MoO₃를 사용한 MoO + MoO₃ 레이어들은 특히, 외곽 레이어들로서 통합되어, 본래의 레이어 시스템과 비교하여 특정한 소프트 특성(softness) 또는 개선된 작동 습성(run-in behavior)을 얻을 수 있게 하고, 예컨대 마찰시스템에서 대상 몸체들(counter bodies)의 마멸을 최소화하고 및 동시에 몰리브덴 함유 레이어들이 안정된 산화 습성(oxidation behavior)을 가질 수 있게 한다.
- [0093] 어떠한 레이어, 특히 Al-O, CrO, Zr-O, Ti-O와 같은 또 다른 산화물 레이어들 및/또는 (Al,Cr)O, (Zr,Cr)O 또는 Cr-O와 같은 혼합 산화물 레이어들에 MoO를 통합하는 것은 예컨대, 평활도(smoothness)를 조절하는 데 있어 또한 유리하다.
- [0094] 이를 위해, 산소에 대한 다른 요소들의 반응성이 매우 주의 깊게 관찰되어야 한다. 예컨대, 점진적으로 증가하는 산소 유량으로 각기 다른 테스트의 실시를 통해, 몰리브덴 이산화물과 몰리브덴 삼산화물의 레이어내에 형성되는 산소 유량을 지속적으로 분석하는 것이 가능하다. 코팅 프로세스 동안 자체적으로 낮은 산소 유량을 선택하면, 불필요한 몰리브덴 산화물의 형성이 방지된다.
- [0095] 본 발명자들이 확인할 수 있었듯이, MoO 레이어와 기관 사이에, MoN이 함유된 레이어를 제공하는 것이 특별히 유리하다. 이는 또한 레이어 내의 경도(hardness)와 접착(bonding) 측면에서, 레이어의 기계적 안정성의 개선에

추가로 기여한다.

- [0096] 또한 상기 레이어에 몰리브덴뿐만 아니라 추가의 다른 금속 원소들도 제공되는 것이 유리할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 하나의 특별히 바람직한 실시예로써, 스파크 증착법 및/또는 펄스 스파크 증착법에 의해 예컨대 다음과 같이 Mo-N-O 레이어를 생산할 수 있다.
- [0098] - 코팅 챔버 내로 질소가 주입된 후, 스파크가 질소 대기에서 캐소드로 작용하는 몰리브덴 타겟 상에서 점화되고, 이는 몰리브덴 및/또는 기 반응된 몰리브덴 질화물의 증착을 유발한다. 특정한 레이어 두께에 다다른 후, 소량의 산소가 코팅 챔버 내로 추가로 주입되고 따라서 매우 양호한 특성을 가진 Mo-N-O 레이어가 생산되는 한편 추가적으로, 레이어에 내장된 소량의 Mo-O 화합물 덕분에, 또한 개선된 윤활 특성 및/또는 평활도(smoothness)를 유발한다.
- [0099] - 코팅 챔버 내로 질소가 주입된 후, 스파크가 질소 대기에서 캐소드로 작용하는 몰리브덴 타겟에 점화되고, 이는 몰리브덴 및/또는 기 반응한 몰리브덴 질화물의 증착을 유발한다. 특정한 레이어 두께에 다다른 후, 소량의 산소가 코팅 챔버 내로 추가로 주입되고 소정의 시간 간격(interval) 후에, 산소 흐름이 다시 중단되어, 몰리브덴 질화물만이 다시 생산된다. 따라서 코팅 프로세스는 다중 레이어 코팅 Mo-N/Mo-N-O/Mo-N/Mo-N-O...의 총 레이어 두께가 필요한 만큼 달성될 때까지 이러한 교차 방식으로 지속된다. 개별 레이어들의 두께뿐만 아니라 총 코팅 두께는 적용분야에 따라 달라진다. 이러한 변형 실시예로써, 하나의 코팅(a single coating)에, 매우 양호한 특성을 가진 Mo-N와, 윤활 특성 및/또는 평활(smoothness) 특성을 가진 Mo-O를 합성하는 것이 또한 가능하다.
- [0100] 또한 유사한 레이어 시스템을, 다른 금속들이 합성된 Mo 합금 타겟(Mo alloyed targets)들로 생산할 수 있고, 또는 코팅 공정 동안, Mo 타겟 또는 Mo 타겟들뿐만 아니라, 또한 다른 금속들 및/또는 합금들로 된 타겟들 및/또는 다른 물질들로 된 타겟들을 활성화(activating) 즉, 증착함으로써, 유사한 레이어 시스템을 생산할 수 있다.
- [0101] 상기에 기 언급된 것과 동일하나 특별한 기계적 특성을 가진 유사한 레이어 시스템의 생산을 위해, 발명자들은 또한 탄화물(carbide)을 포함하는 독창적인 레이어 시스템을 제공하였다. 또한 이러한 레이어 시스템들은 스파크 증착법 및/또는 펄스 스파크 증착법에 의해, 코팅 공정 동안 탄소 함유 가스를 추가로 주입하고 및/또는, 탄소 타겟들 및/또는 탄소 함유 타겟들을 활성화(activating) 즉, 증착함으로써 생산될 수 있다.
- [0102] 일반적으로, 아래의 두개 레이어가 포함될 때 특별히 바람직한 실시예에 따른 독창적인 레이어 시스템이 된다.
- [0103] - 제 1 레이어(a first layer): 몰리브덴 질화물(MoN)을 주요소(main component)로 가지므로 매우 좋은 기계적 안정성을 나타냄, 및
- [0104] - 제 2 레이어(a second layer): 몰리브덴 산화물을 주요소(main component)로 가지므로 매우 좋은 윤활 특성을 나타냄.
- [0105] 제 1 레이어와 제 2 레이어 사이의 이행(transition)은 점진적으로 일어나게끔 디자인될 수 있다.
- [0106] 다중 레이어 코팅 증착에 의해 인성(toughness)이 기본적으로 개선될 수 있다. 동시에 이러한 방식으로 표면(surface)으로부터 베이직 물질(the basic material)로 균열이 확산되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 단일 레이어(monolayer) 코팅과 비교하여 다중 레이어 구조(multi-layer structure)에 의해서 레이어 내의 내부 기계적 스트레스가 감소될 수 있으므로, 많은 경우에서 총 레이어 두께를 증가시킬 수 있다.
- [0107] 전 코팅 공정에서 높은 응집성(cohesiveness)을 확보하기 위해, 개별 레이어들의 물질 특성들을 관련시켜 채택할 것이 요구된다. 이는 예컨대, 분할된 경계/이행(graded boundary/transition) 레이어들을 생성하거나 중간 레이어들(intermediate layers)을 증착함으로써 달성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0108] 도 1은 SEM 파열 단면도로 본, 스파크 증착법에 의해 증착된, CrN 접착 레이어(bonding layer)를 갖는 MoN 레이어의 레이어 모폴로지(layer morphology)에 대한 도시이다.
- 도 2는 SEM 파열 단면도로 본, CrN 접착 레이어를 갖는 Mo-N/Mo-N-O/Mo-O 레이어의 레이어 모폴로지에 대한 도

시이며, XRD에 의해 레이어내에 몰리브덴 산화물 페이즈들인 MoO_2 와 MoO_3 가 존재함을 입증할 수 있다.

도 3은 접착 레이어 없이 스파크 증착법에 의해 생산된 본 발명에 따른 Mo-N/Mo-N-O/Mo-O 레이어의 레이어 모폴로지에 대한 도시이며, 비록 EDX에 의해 레이어내에 10 원자 퍼센트(atomic percent) 이상의 산소 존재를 입증 가능하더라도, XRD로는 레이어내에 몰리브덴 산화물 페이즈들인 MoO_2 와 MoO_3 의 존재를 입증할 수 없다. 상기 레이어는 시간 간격을 두고 중단되는, 40초의 온 타임(on-time)과 3분의 오프 타임(off-time)으로 50sccm의 산소 유량을 (4 Pa로 설정된 압력에서) 추가함으로써 생산되었다.

도 4는 MoN 레이어의 전형적인 XRD 스펙트럼에 대한 도시이며, MoN 레퍼런스 ISDN 00-025-1367에 준거하여 브래그 반사들(Bragg reflexes)이 나타나 있다.

도 5는 MoO_3 레이어의 전형적인 XRD 스펙트럼에 대한 도시이며, MoO_3 레퍼런스 ISDN 00-001-0706에 준거하여 브래그 반사들(Bragg reflexes)이 나타나 있다.

도 6은 몰리브덴 일산화물 레이어의 전형적인 XRD 스펙트럼에 대한 도시이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0109] 아래의 적용예들은 본 발명을 자세히 설명하기 위한 것이지만, 그 적용범위를 제한하는 것으로 간주될 수 있다.
- [0110] 적용예 1: 좋은 기계적 안정성과 동시에 좋은 윤활특성 및/또는 평활도(smoothness)를 나타내는 것은 일반적으로 피스톤 링(piston rings)과 샤프트 실 링(shaft seal rings)에 있어 유리하다. 본 적용예에서는, 스테인레스 스틸로 된 피스톤 링을 스파크 증착에 의해 Mo-N으로 코팅하였다. 이를 위해 피스톤 링은 코팅 설비의 코팅 챔버 내에 놓인다. 코팅 챔버는 진공 처리되고, 표면을 소제하고/활성화시키기 위해, 표면은 코팅 절차 전에 가열되고 식각(etched)된다. 코팅 챔버내로 질소가 주입된 후, 질소 대기하에서 캐소드로 작용하는 몰리브덴 타킷 상에 스파크가 점화되면, 몰리브덴 및/또는 기 반응된 몰리브덴 질화물의 증착을 유발한다. 피스톤 표면에 상기 물질을 증착하여 2 μm 두께의 Mo-N 레이어를 형성한다. 상기 코팅 프로세스는 적용예에 따라 코팅 두께를 달리하게끔 채택될 수 있다.
- [0111] 발명자들은 본 발명에 따른, 스파크 증착에 의해 Mo-N으로 코팅된 피스톤에서, 작동중 마찰이 현저히 감소하고 또한 피스톤 링의 수명이 현저히 증가함을 관찰하였다. 발명자들은 이러한 마찰 감소가 특히, 스파크 증착에 의해 레이어 안으로 내장된 스패터링(Spatterings) 또는 작은 방울들(droplets)에 기인한다고 보고 있다. 이러한 스패터링 또는 작은 방울들은 수치상으로 매우 적어서 Mo-N 레이어의 안정성과 그에 따른 정도를 기본적으로는 개선하지 않으나, 그 생산 프로세스로 인해 미끄러운 특성을 갖는 Mo-N 레이어의 윤활 특성 및 기 보유하고 있는 양호한 슬라이딩 특성을, 이용 가능한 몰리브덴이 추가로 개선하는 그러한 정도의 수치로는 나타난다.
- [0112] 스파크 증착은 레이어 두께를, 요구되는 정밀도, 즉 마찰시스템에서의 요구조건에 따라 정확히 증착할 수 있으므로, 정밀부품의 기능 표면(functional surface)을 코팅할 수 있는 가능성을 가지는 것이 특별한 장점이다.
- [0113] 상기 언급된 코팅방법에 펄스 테크놀로지(pulsed technology)를 이용하면, 펄스 바이어스 전압을 적용시 및/또는 펄스 스파크 증착 소스를 운용시, 여러 펄스 파라미터들(pulse parameters)의 조정에 의해 여러 가지 페이즈를 갖는 Mo-N의 성장을 매우 잘 조절할 수 있다. 이는, 코팅 파라미터들 및 특히 펄스 파라미터들의 특수한 조정으로, 코팅될 부품의 용도에 적합한, 특별한 특성을 가진 Mo-N 레이어들을 생성하고 특별한 페이즈의 성장을 촉진하는 것을 가능하게 한다. 또한, 코팅 프로세스 동안 코팅 파라미터들의 변화에 의해, 여러 페이즈를 가진 다중 Mo-N 레이어들을 예컨대 또한 교차 방식으로 생성하는 것도 가능하다. 특히, 이에 따라 정육면체(cubic) Mo-N을 육각형(hexagonal) Mo-N으로 대체하는 레이어 시스템을 얻을 수 있다. 이러한 레이어 시스템은, 적어도 2개의 레이어들을 포함하며, 적어도 하나의 정육면체(cubic)인 하드 레이어(hard layer)와 외곽의 육각형(hexagonal)인 소프트한 레이어(soft layer)로 구성된다.
- [0114] 본 발명의 추가 실시예에 따라, 예컨대 특히 내연기관의 강력한 피스톤용으로, 이중 레이어(two layer) 코팅 시스템을 기능 표면(function surface) 즉, 기관(1) 위에 증착할 수 있고, 또는 외부 중간물(external intermediates)을 또한 두지 않도록 하기 위해, 도 7a에 도시되어 있듯이, 제 1 레이어는 따라서 Mo-N 레이어가 되고 제 2 레이어는 몰리브덴 일산화물 레이어(9)가 된다.
- [0115] 여기서 또한, 상기에 이미 추가로 언급되었듯이, 도 7b에 도시된 바와 같이 추가의 접착 레이어(bonding layer)가 제공될 수 있다. 접착 레이어(3)는 시스템에서 기관(1)과 제 1 레이어(5) 사이에 제공된다. 접착 레이어는 순수 금속 레이어(예컨대 Cr, Mo, Ti, Si와 같은) 또는 합성물(예컨대 Me-N 또는 Me-NC와 같은) 둘 다 될 수 있

으며, 상기 Me 또한 금속 조합물일 수 있다.

- [0116] 제 1 레이어(5)와 제 2 레이어(9) 사이에서 이행(transition)은, 기판 표면으로부터 거리가 증가함에 따라, Mo-N 농도는 감소하고 Mo-O 농도는 증가하는 방식의 하나의 그레디언트(gradient)로 디자인될 수 있다. 이는 레이어 시스템에서 매우 양호한 접착 강도를 유발한다. 따라서, 이는 여기서 언급된 레이어 시스템들의 모든 레이어 이행(layer transition)에 전부 적용된다. 상기 그레디언트(gradient)는 특히 전체 레이어(entire layer) 및/또는 전체 레이어들(entire layers)을 포함할 수 있다.
- [0117] 상기 레이어 시스템의 인성(toughness, 韌性)은, 다수의 나노-레이어(nano-layer) 코팅 증착에 의해서 또는 나노-합성물(nano-composite) 구조의 생산에 의해서, 예컨대 더 부드러운 페이즈(softer phase)의 매트릭스(a matrix)에 나노-입자(nano-grains) 형태의 더욱 단단한 페이즈(harder phase)를 끼워 넣음으로써, 추가 개선될 수 있다.
- [0118] 혹자는 본 설명의 프레임(frame)에서, 레이어가 대부분 X를 포함하는 X-레이어(X-layer)에 대해 언급하며, 상기 X는 기초 물질 또는 화합물일 수 있다.
- [0119] 본 설명의 프레임(frame)에서, 몰리브덴을 함유한 적어도 하나의 레이어를 포함하고 상기 몰리브덴은 기본적으로 몰리브덴 일산화물인 것을 특징으로 하는 코팅이 도시되었다.
- [0120] 본 발명에 따른 코팅은 예컨대 기본적으로 몰리브덴 일산화물을 함유하는 몰리브덴 산화물 레이어를 포함할 수 있다. MoO 레이어는, 예컨대 몰리브덴 일산화물 레이어의 XRD 스펙트럼이 기본적으로 MoO₂의 피크(peaks)도 MoO₃의 피크도 나타내지 않는 점에서, MoO₂ 및 MoO₃ 레이어들과 구별될 수 있다.
- [0121] 본 발명에 따른 코팅의 바람직한 실시예는 예컨대 또한 추가로 몰리브덴 질화물 레이어를 포함할 수 있다.
- [0122] 본 발명에 따른 코팅은 또한 몰리브덴-질소 화합물과 몰리브덴-산소 화합물을 함유하는 Mo-N-O 레이어를 포함할 수 있으며, 기본적으로 몰리브덴 원자는 최대 하나의 산소 원자를 가진 화합물을 만들고, 몰리브덴 일산화물은 바람직하게는 코팅 내에 포함되어 있다.
- [0123] Mo-N-O 레이어에서의 원자 농도 비율(atomic concentration ratio)은 다음의 공식: Mo_z(N_dO_e)에 의해서 정의될 수 있으며,
- [0124] 상기 e: Mo-N-O 레이어에서의 원자 산소 농도,
- [0125] d: Mo-N-O 레이어에서의 원자 질소 농도,
- [0126] z: Mo-N-O 레이어에서의 원자 몰리브덴 농도이고 $z \geq y$ 이다.
- [0127] Mo-N-O 레이어는 또한 그레이트 레이어(graded layer)가 될 수 있으며, 산소 농도는 기판에 가까운 경계 표면(boundary surface)에서 Mo-N-O 레이어 표면에 가까운 경계 표면으로 갈수록 감소하며, 반면 질소 농도는 증가한다.
- [0128] 본 발명에 따른 코팅은 또한 다중 레이어 코팅 시스템(multi-layer coating system)으로 증착할 수 있으며, 다수의 MoN과 MoO 레이어들을 교차 방식으로 증착하고, 레이어 내의 접착 강도 개선을 위해 질소 및 산소 농도의 채택 변화에 의해 예컨대 MoN과 MoO 레이어들 사이에서, 그레이트 레이어들(graded layers)로 증착 가능한 다수의 Mo-N-O 레이어들을 또한 포함할 수 있다.
- [0129] 본 발명에 따른 코팅은 또한, MoO₃가 특정한 적용예에 대단히 유리하다면, MoO₃를 함유한 커버 레이어(cover layer)를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0130] 본 발명에 따른 코팅은 또한, 기체(base body)와 Mo 함유 레이어 사이에 하나 또는 다수의 접착 레이어(bonding layer)(들) 및/또는 기능 레이어(functional layer)(들)를 포함할 수 있다.
- [0131] 또한 본 발명의 바람직한 변형 실시예에 따른 코팅은, Mo를 함유하고 특별히 매우 높은 기계적 안정성을 가지며 (Mo_{1-x},Me_x)A₃B₆C₆를 함유하는 적어도 하나의 레이어를 포함하고, x는 $0 \leq x \leq 0.99$ 범위에 있고, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.5$ 이고, Me는 W, Ti, Al, Cr, Si, Zr, Ta, Nb, Ag, Cu 및 V의 그룹에서 그중 하나의 금속이거나 이 그룹내의 금속의 둘 또는 둘 이상의 조합이며, 그리고,

- [0132] A는 $0.5 \leq a \leq 1$ 인 질소(N),
- [0133] B는 $0 \leq b \leq 0.5$ 인 탄소(C),
- [0134] C는 $0 \leq c \leq 0.5$ 인 산소(O)이고,
- [0135] 상기 a, b 및 c는 N, C, 및 O 요소 사이의 원자 퍼센트(at%)를 나타내며 $a+b+c=1$ 이고, 추가 요소들이 더 제공될 수 있지만, 바람직하게는 제공되지 않으며, $x \geq c$ 이다.
- [0136] 또한 본 발명의 바람직한 변형 실시예에 따른 코팅은, Mo를 함유하고 특별히 매우 양호한 윤활 특성 및 슬라이딩 특성을 가지고, $(Mo_{1-y}, Me_y)A_uB_vC_w$ 를 함유하는 적어도 하나의 레이어를 포함하고, y는 $0 \leq y \leq 0.99$ 범위에 있고, 바람직하게는 $0 \leq y \leq 0.5$ 이고, Me는 W, Ti, Al, Cr, Si, Zr, Ta, Nb, Ag, Cu 및 V의 그룹에서 그중 하나의 금속이거나 이 그룹내의 금속의 둘 또는 둘 이상의 조합이며, 그리고,
- [0137] A는 $0.5 \leq u \leq 1$ 인 질소(N),
- [0138] B는 $0 \leq v \leq 0.5$ 인 탄소(C),
- [0139] C는 $0.5 \leq w \leq 1$ 인 산소(O)이고,
- [0140] 상기 u, v 및 w는 N, C, 및 O 요소 사이의 원자 퍼센트(at%)를 나타내며 $u+v+w=1$ 이고, 추가 요소들이 더 제공될 수 있지만, 바람직하게는 제공되지 않으며, $y \geq w$ 이다.
- [0141] 본 발명에 따라 바람직하게는, 다음 사항을 포함하는 코팅을 또한 생산할 수 있었다:
- [0142] - 특별히 매우 양호한 기계적 안정성을 나타내는(상기에 언급된 $(Mo_{1-x}, Me_x)A_aB_bC_c$ 레이어에 따라서) MoN을 함유한 적어도 하나의 제 1 레이어, 및
- [0143] - 특별히 매우 양호한 윤활 및 슬라이딩 특성을 나타내는(상기에 언급된 $(Mo_{1-y}, Me_y)A_uB_vC_w$ 레이어에 따라서) 적어도 하나의 제 2 레이어.
- [0144] 본 발명에 따른 코팅의 생산방법에 대한 바람직한 변형으로, 스파크 증착에 의해 몰리브덴 일산화물을 몰리브덴 함유 레이어에 증착하는 PVD 프로세스 또는 결합 PVD/CVD 프로세스가 제안된다.
- [0145] 본 발명에 따른 코팅의 생산방법에 대한 추가의 바람직한 변형으로, 반응성 대기(reactive atmosphere)에서 몰리브덴을 함유한 적어도 하나의 타깃을 스파크 증착함으로써 몰리브덴 함유 레이어들을 생산하는 PVD 프로세스가 제안된다.
- [0146] 몰리브덴을 함유하는 레이어들의 물질 소스(material source)로는, 몰리브덴 타깃들뿐만 아니라 예컨대 금속 제련(metallurgical smelting) 또는 분말야금술(powder-metallurgically)에 의해 생산되는 몰리브덴 합금 함유 타깃들까지, 둘 다 사용된다.
- [0147] 부품들(components)은 본 발명에 따른 코팅이 최적 적용된 변형 예에 따라 코팅될 수 있다.
- [0148] 특히, 금속 또는 금속합금들로 된 부품들(components)의 생산 용도로 본 발명에 따라 코팅된 공작기계(machining tools) 및 성형 도구(forming tools)는, 코팅된 도구 표면상의 가공 금속들 또는 금속 합금들의 스미어링(smearing)을 감소시키거나 바람직하게는 완전히 방지시킬 수 있다.

부호의 설명

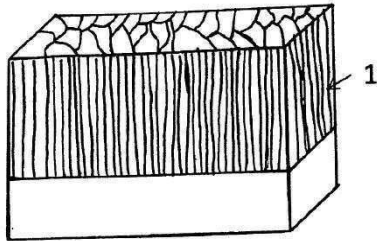
- [0149] 1: 기판(substrate)
- 3: 접착 레이어(bonding layer) 및/또는 기능 레이어(functional layer)
- 5: 제 1 레이어(first layer)

7: 이행 레이어(transition layer)

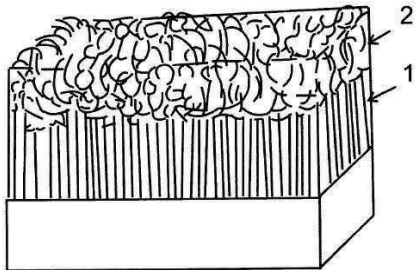
9: 제 2 레이어(second layer)

도면

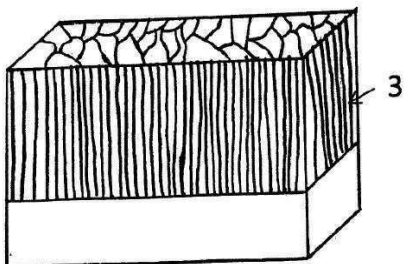
도면1



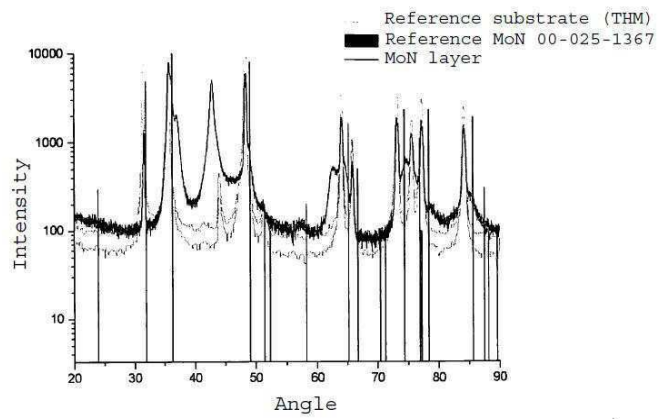
도면2



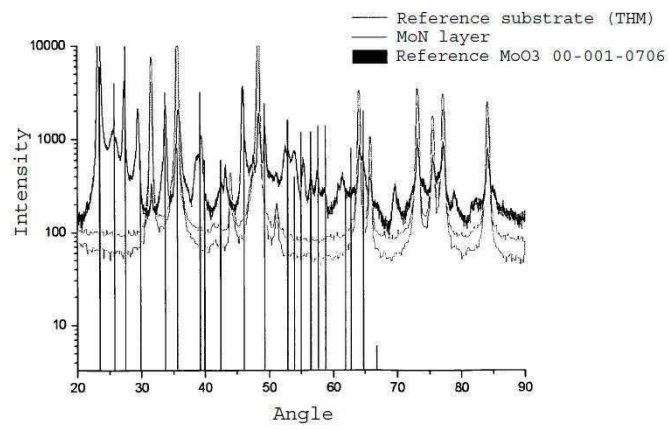
도면3



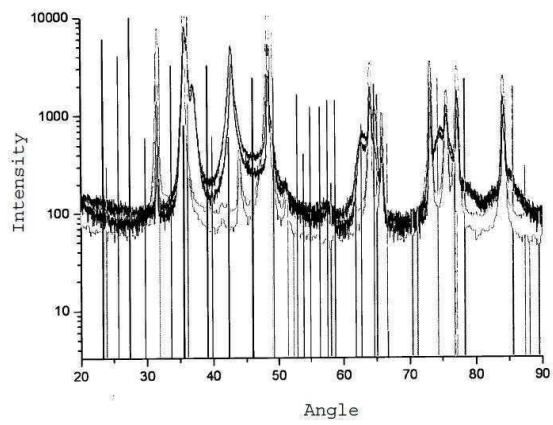
도면4



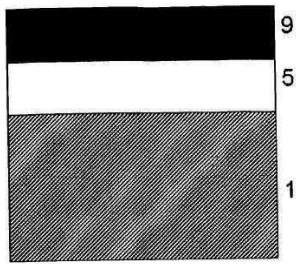
도면5



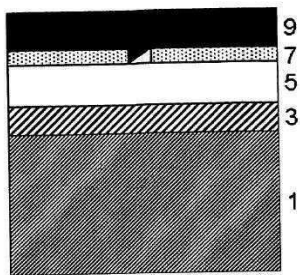
도면6



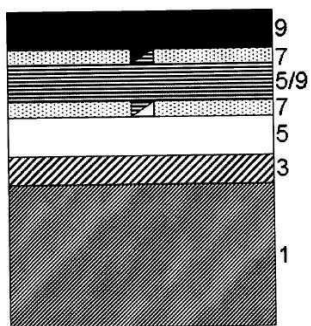
도면7a



도면7b



도면7c



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

전술한 항 중 어느 한 항에 따른 코팅

【변경후】

제1항 내지 제3항, 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코팅