

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 8일 (08.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/150908 A1

(51) 국제특허분류:

C23C 30/00 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01) C23C 14/35 (2006.01)
C23C 8/66 (2006.01) C23C 14/32 (2006.01)
C23C 8/78 (2006.01) C23C 14/02 (2006.01)
C23C 8/24 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/002254

(22) 국제출원일:

2017년 3월 2일 (02.03.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0024989 2016년 3월 2일 (02.03.2016) KR
10-2016-0099072 2016년 8월 3일 (03.08.2016) KR

(71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).

(72) 발명자: 이희수 (LEE, Hee Soo); 46232 부산시 금정구 금강로 503, 604 동 302 호, Busan (KR). 전철 (JEON, Seol); 50836 경상남도 김해시 인제로 167, 102 동 1406 호, Gyeongsangnam-do (KR). 류지승 (RYU, Ji Seung); 46534 부산시 북구 화명대로 104, 103 동 2002 호, Busan (KR). 김부영 (KIM, Bu Young); 50813 경상남도 김해시 인제로 210, 18-11, Gyeongsangnam-do (KR). 조승현 (JO, Seung Hyeon); 49311 부산시 사하구 낙동남로 1423 번길 5, 106 호, Busan (KR). 홍은표 (HONG, Eun Pyo); 46285 부산시 금정구 금강로 284-7, 203 호,

Busan (KR). 김양도 (KIM, Yang Do); 48516 부산시 남구 분포로 111, 204 동 2002 호, Busan (KR).

(74) 대리인: 남건필 (NAM, Gunpil) 등; 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티 2 동 508 호(문래동 3 가), 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

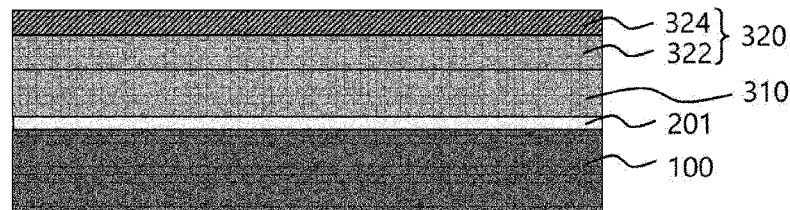
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR FORMING COATING FILM HAVING HIGH HEAT RESISTANCE, HIGH HARDNESS AND ABRASION RESISTANCE, COATING FILM HAVING HIGH HEAT RESISTANCE, HIGH HARDNESS AND ABRASION RESISTANCE, AND CUTTING TOOL COMPRISING SAME

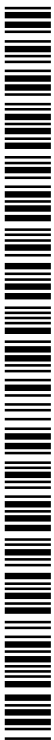
(54) 발명의 명칭: 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법, 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막 및 이를 포함하는 절삭 공구

[도1]



(57) Abstract: Provided is a method for forming a coating film having high heat resistance, high hardness and abrasion resistance, a coating film having high heat resistance, high hardness and abrasion resistance, and a cutting tool comprising the same, and the method for forming a coating film comprises the steps of: forming a metal nitride layer on a metal base; forming a carbon layer on the metal nitride layer; and forming, by emitting a laser at the carbon layer, a carburization layer having carbon added to a part of the metal nitride layer.

(57) 요약서: 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법, 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막 및 이를 포함하는 절삭 공구에 있어서, 코팅막의 형성 방법은 금속 기재 상에 금속 질화물층을 형성하는 단계, 상기 금속 질화물층 상에 탄소층을 형성하는 단계, 및 상기 탄소층에 레이저를 조사하여 상기 금속 질화물층의 일부로 탄소가 첨가된 침탄층을 형성하는 단계를 포함한다.



WO 2017/150908 A1

명세서

발명의 명칭: 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법, 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막 및 이를 포함하는 절삭 공구 기술분야

- [1] 본 발명은 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법, 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막 및 이를 포함하는 절삭 공구에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근에, 금속재료의 합금화, 복합재의 개발 등에 따른 난삭재(difficulty-to-cut material)의 사용 빈도 증가에 의해 기계 가공 공정은 빠른 가공 속도를 위해서 절삭유나 냉각수의 사용을 배제하는 고속 건식 가공(high speed dry cutting)으로 변화하고 있는 추세이다. 이러한 난삭재의 고속 건식 가공을 위해 이용되는 절삭 공구(cutting tool)는 높은 경도와 내열충격성이 확보되어야 하므로, 주로 세라믹 계열의 고경도 코팅을 표면에 도입하여 절삭 공구의 수명을 연장하고 있다.
- [3] 고경도 코팅을 위해 사용되는 세라믹 재료 중 가장 널리 이용되는 티타늄계 질화물(titanium-based nitride)은, 공유 결합에 기인하는 높은 경도를 가짐과 동시에 금속 모재에 대한 부착력이 우수한 장점을 갖는다. 티타늄계 질화물의 기본적인 형태인 TiN(titanium nitride) 외에도, 탄소, 붕소 등의 경원소의 첨가 및/또는 알루미늄, 지르코늄, 크롬 등의 전이금속의 티타늄 자리로의 치환을 통해 티타늄계 질화물의 기계적, 열적 물성을 향상시키고 있다. 특히, 이 중에서는 고온, 고압에서의 상 안정성이 특히 우수한 TiZrN 코팅이 많이 이용되고 있다.
- [4] 고속 건식 가공법 하에서는 절삭공구에 인가되는 기계적 압력이 높아질 뿐만 아니라, 공구와 피삭재 간의 표면 온도가 약 1,000°C 이상 상승하게 되는데, 이러한 환경에서 절삭 공구의 표면에 고경도를 갖는 코팅층이 안정적으로 형성되지 않는 경우, 가공품의 가공 정밀성이나 절삭 공구 자체의 수명이 감소하는 문제가 있다. 티타늄계 질화물은 "TiN"의 이산화티타늄(TiO₂)으로의 산화 및 상변화에 의한 격자 팽창으로 인해 표면 열화 및 코팅층 박리 등의 문제가 발생한다.
- [5] 최근에 연구되고 있는 입방 질화붕소(cubic boron nitride, cBN) 등의 새로운 재료를 이용한 초고경도 박막의 경우, 그 자체의 경도는 매우 높지만 금속 모재에 대한 부착력이 취약한 문제가 보고되고 있다. 또한, TiZrN 코팅의 경우, 전이금속인 지르코늄의 첨가에 의해 내열충격성은 향상되지만, 다양한 난삭재들을 용이하게 절삭하기 위한 표면 경도와 마찰계수 등 표면의 기계적 특성 향상을 위한 연구가 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 목적은 높은 내열충격성을 갖는 동시에, 표면 경도와 내마모성이 향상된 코팅막의 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 목적은 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 목적은 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막을 포함하는 절삭 공구를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 목적을 위한 금속 질화물층 및 침탄층을 포함하는 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법은 금속 모재 상에 금속 질화물층을 형성하는 단계; 상기 금속 질화물층 상에 탄소층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소층에 레이저를 조사하여 상기 금속 질화물층의 일부로 탄소가 첨가된 침탄층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [10] 일 실시예에서, 상기 금속 질화물층은 지르코늄(Zr) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느 하나와 티타늄(Ti)을 포함할 수 있다.
- [11] 일 실시예에서, 상기 침탄층을 형성하는 단계는 상기 탄소층에 펄스 또는 연속파 레이저를 조사함으로써 수행될 수 있다.
- [12] 일 실시예에서, 상기 침탄층은 탄화티타늄(TiC)을 포함할 수 있다.
- [13] 일 실시예에서, 상기 침탄층은 탄소 고함량부; 및 침탄 후에 잔류하는 금속 질화물층과 상기 탄소 고함량부 사이에 배치되고, 상기 탄소 고함량부보다 단위 면적당 탄소 함량이 적은 탄소 저함량부를 포함할 수 있다. 이때, 상기 탄소 고함량부는 탄화티타늄(TiC)을 포함할 수 있다.
- [14] 일 실시예에서, 상기 형성 방법은 상기 침탄층을 형성하는 단계 후에 잔류하는 탄소층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [15] 일 실시예에서, 상기 탄소층은 흑연 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)로 형성될 수 있다.
- [16] 일 실시예에서, 상기 탄소층을 형성하는 단계는 상기 금속 질화물층 상에 탄소물질, 바인더 및 용매를 포함하는 탄소 페이스트를 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [17] 일 실시예에서, 상기 탄소물질이 흑연인 경우, 흑연의 크기는 1 nm 이상 20 μ m 이하일 수 있다.
- [18] 일 실시예에서, 상기 형성 방법은 상기 금속 질화물층을 형성하기 전에 상기 금속 모재 상에 티타늄층을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 금속 질화물층을 형성하는 공정에서 상기 티타늄층의 티타늄이 질화되어 질화티타늄(TiN)으로 이루어진 접착력 향상층이 형성될 수 있다.
- [19] 본 발명의 다른 목적을 위한 고내열, 고경도 및 저마찰 코팅막은, 금속 모재 상에 형성되고, 지르코늄(Zr) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느 하나와 티타늄(Ti)을 포함하는 금속 질화물층; 및 상기 금속 질화물층 상에 배치되고, 침탄된 금속질화물을 포함하는 침탄층을 포함한다.

- [20] 일 실시예에서, 상기 침탄층은 탄화티타늄(TiC)을 포함할 수 있다.
- [21] 일 실시예에서, 상기 침탄층은 탄소 고함량부; 및 상기 금속 질화물층과 상기 탄소 고함량부 사이에 배치되고, 상기 탄소 고함량부보다 단위 면적당 탄소 함량이 적은 탄소 저함량부를 포함할 수 있다. 이때, 상기 탄소 고함량부는 탄화티타늄(TiC)을 포함할 수 있다.
- [22] 일 실시예에서, 상기 코팅막은 상기 금속 모재와 상기 금속 질화물층 사이에, 질화티타늄(TiN)을 포함하는 접착력 향상층을 더 포함할 수 있다.
- [23] 일 실시예에서, 상기 침탄된 금속질화물은 금속질화물에 탄소가 치환형 및 침입형 중 적어도 어느 하나의 형태로 삽입된 화합물을 포함할 수 있다.
- [24] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 절삭 공구는, 금속 모재의 표면에 고내열, 고경도 및 저마찰 코팅막이 형성되되, 상기 코팅막은 금속 질화물층; 및 상기 금속 질화물층 상에 배치되고, 표면이 탄소 고함량부로 이루어지며, 상기 탄소 고함량부와 상기 금속 질화물층 사이에는 침탄된 티타늄계 질화물을 포함하되 상기 탄소 고함량부에 비해서 단위 면적당 탄소 함량이 낮은 탄소 저함량부가 배치된 침탄층을 포함한다.

발명의 효과

- [25] 상기에서 설명한 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법, 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막 및 이를 포함하는 절삭 공구에 따르면, 코팅막의 내열충격성, 표면 경도 및 내마모성을 향상시킬 수 있다. 이러한 코팅막이 금속 모재에 코팅됨으로써 금속 모재에 해당하는 제품의 수명을 연장시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막을 설명하기 위한 단면도이다.
- [27] 도 2는 도 1의 코팅막을 형성하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [28] 도 3은 샘플 1a와 비교 샘플 1a의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- [29] 도 4 및 도 5는 샘플 1a 및 비교 샘플 1a의 내마모성 특성 결과를 나타낸 도면들이다.
- [30] 도 6은 샘플 1과 비교 샘플 1a의 탄소의 농도차이를 설명하기 위한 도면이다.
- [31] 도 7은 본 발명에 따른 샘플 1b의 제조공정별 구조 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [32] 도 8은 본 발명에 따른 샘플 1b, 1c, 2 및 비교샘플 2의 표면마찰계수 특성 결과를 설명하기 위한 그래프와 사진들을 도시한 도면이다.
- [33] 도 9는 본 발명에 따른 샘플 3, 4 및 비교샘플 3의 표면마찰계수 특성 결과를 설명하기 위한 그래프와 사진들을 도시한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [34] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정

실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

- [35] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [36] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [37] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막을 설명하기 위한 단면도이다.
- [38] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 금속 모재(100)의 표면에는 전이금속을 포함하는 금속 질화물층(310) 및 침탄층(320)을 포함하는 코팅막이 형성된다.
- [39] 금속 모재(100)는 금속으로 형성된 금속 모재로서, 금속 모재(100) 자체가 금속으로 형성되거나, 최상부 표면이 금속층을 포함함으로써 금속 모재(100)가 될 수 있다. 금속 모재(100)는 절삭 공구일 수 있다.
- [40] 상기 코팅막은 금속 모재(100)의 표면에 형성되며, 금속 질화물층(310)이 상기 코팅막의 내열성을 향상시킬 수 있다. 상기 코팅막의 금속 질화물층(310)은 전이금속으로서 티타늄(Ti)을 포함하고, 지르코늄(Zr) 또는 크롬(Cr)을 더 포함한다. 금속 질화물층(310)에 의해서 상기 코팅막 전체의 내열성이 향상될 수 있다.
- [41] 일 실시예에서, 금속 질화물층(310)을 구성하는 금속 질화물은 $Ti_{1-x}M_xN$ ($0 < x < 1$, 이때, M은 Zr 또는 Cr을 나타낸다)로 나타내는 화합물일 수 있다. 금속 질화물층(310)이 질화티타늄층인 경우(TiN으로 이루어진 경우)에 비해서 지르코늄이나 크롬을 더 포함함으로써 격자 변형과 지르코늄이나 크롬과 질소 원자 사이의 결합의 증가로 인해서 코팅막(310, 320) 자체의 기계적 특성 및 내열성이 향상될 수 있다.
- [42] 침탄층(320)이 금속 질화물층(310) 상에 배치되며, 침탄층(320)에 의해서 표면 경도와 내마모성이 향상될 수 있다. 침탄층(320)은 금속 질화물에 탄소가

침탄됨으로써 형성하는 층으로서, "침탄된 금속 질화물"을 포함한다. 또한, 침탄층(3200)은 탄화티타늄(TiC)을 포함한다.

- [43] 침탄층(320)에 포함된 탄소(C)는 금속 질화물에 포함된 질소(N)를 치환한 경우, 즉 직접적으로 금속과 화학 결합(치환형)하거나, 금속 질화물에 침입형으로 탄소(C)가 끼어들어간 형태로 존재할 수 있다. 치환형 및/또는 침입형으로 침탄된 금속 질화물로 이루어진 침탄층(320)의 성분은 $Ti_{1-x}M_x(C_yN_{1-y})$ [이때, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$]로 나타낼 수 있다. 이때, " $Ti_{1-x}M_x(C_yN_{1-y})$ "는 질화물, 탄화물 및 질탄화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 의미한다. 상기 침탄된 금속 질화물은 비정질 상을 가질 수 있다.
- [44] 이하에서, "탄소의 함량"에 포함되는 탄소는, 금속 질화물에 대해서 치환형으로 삽입된 탄소 및 침입형으로 삽입된 탄소를 모두 포함하는 것으로 정의한다.
- [45] 일례로, 침탄층(320)은 탄소 고함량부(324)와 탄소 저함량부(322)를 포함할 수 있다.
- [46] 탄소 고함량부(324)는 침탄층(320)의 상부에 해당하는 침탄층(320)의 표면부이자, 실질적으로 상기 코팅막의 표면에 해당한다. 탄소 고함량부(324)에 포함된 탄소 함량은, 단위 면적당, 탄소 저함량부(322)에 포함된 탄소 함량보다 많다. 이때, 탄소 함량에 있어서, 탄소 고함량부(324)가 탄소 저함량부(322)보다 적어도 1.5배 이상일 수 있다.
- [47] 침탄층(320)에 포함되는 탄화티타늄(TiC)은 주로 탄소 고함량부(324)에 포함되는 성분이다. 이때, 금속 질화물층(310)이 티타늄 및 지르코늄을 포함하는 경우, 탄소 고함량부(324)는 침탄된 금속 질화물로서, 질화티타늄, 질탄화티타늄, 질화지르코늄, 탄화지르코늄, 질탄화지르코늄, 질화 티타늄-지르코늄, 탄화 티타늄-지르코늄, 질탄화 티타늄-지르코늄 및 침입형의 탄소 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 금속 질화물층(310)이 티타늄 및 크롬을 포함하는 경우, 탄소 고함량부(324)는 질화티타늄, 질탄화티타늄, 질화크롬, 탄화크롬, 질탄화크롬, 질화 티타늄-크롬, 탄소 티타늄-크롬, 질탄화 티타늄-크롬 및 침입형의 탄소 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 다만, 이때, 탄소 고함량부(324)는 상기에 나열한 성분들을 포함하더라도 탄화티타늄(TiC)이 이들 성분들에 비해서 현저하게 많이 함유되어 탄화티타늄(TiC)이 탄소 고함량부(324)의 주성분일 수 있다.
- [48] 탄소 저함량부(322)는 탄소 고함량부(324)와 금속 질화물층(310) 사이에 개재되는 층으로서, 침탄된 금속 질화물을 포함하되, 탄소 고함량부(324)의 단위 면적당 탄소 함량에 비해서는 낮은 함량을 갖는다.
- [49] 본 발명에서는 금속 질화물층(310)이 티타늄을 기본으로 하여 크롬이나 지르코늄을 더 포함함으로써 코팅막의 기계적 특성 및 내열성이 향상되는데, 침탄층은 여기에 추가적으로 탄소를 더 포함함으로써 티타늄-탄소 사이의 화학적 결합이 추가됨으로써 코팅막의 기계적 특성이 향상될 수 있다.

- [50] 일 실시예에서, 상기 코팅막과 금속 기재(100) 사이에는 접착력 향상층(201)이 배치될 수 있다. 접착력 향상층(201)은 질화티타늄(TiN)을 포함할 수 있고, 금속 기재(100)와 금속 질화물층(310) 사이에 개재될 수 있다. 접착력 향상층(201)은 상기 코팅막과 금속 기재(100) 사이의 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [51] 상기에서 설명한 바와 같이, 금속 기재(100)의 표면에 금속 질화물층(310)과 침탄층(320)을 포함하는 상기 코팅막이 형성됨에 따라서, 금속 기재(100)의 내열성뿐만 아니라, 표면 경도와 내마모성을 향상시킬 수 있다.
- [52] 이하에서는 도 2를 참조하여 도 1에서 설명한 상기 코팅막을 금속 기재(100)의 표면에 형성하는 방법을 구체적으로 설명하기로 한다.
- [53] 도 2는 도 1의 코팅막을 형성하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [54] 도 2를 도 1과 함께 참조하면, 먼저 금속 기재(100) 상에 접착력 향상층(201)과 질화물층(300)을 형성하고, 질화물층(300)이 형성된 금속 기재(100) 상에 탄소층(400)을 형성한다.
- [55] 구체적으로, 먼저 금속 기재(100) 상에 티타늄층을 형성하고, 상기 티타늄층이 형성된 금속 기재(100) 상에 질화물층(300)을 형성한다.
- [56] 금속 기재(100)로는 SUS 또는 WC-Co(탄화텅스텐-코발트) 기재를 이용할 수 있다.
- [57] 질화물층(300)의 형성을 위해서 티타늄과 전이금속이 타겟 물질로서 제공되고, 동시에 질소 가스가 공급되는데, 공급되는 질소 가스에 의해서 상기 티타늄층은 질화티타늄(TiN)으로 티타늄이 질화되어 접착력 향상층(201)을 형성할 수 있다. 형성된 질화물층(300)의 성분은 실질적으로 도 1에서 설명한 전이금속을 포함하는 금속 질화물층(310)과 동일한 것으로, 질화물층(300)의 일부가 침탄되고, 나머지가 잔류하여 금속 질화물층(310)이 된다.
- [58] 질화물층(300)은 물리적 기상증착법으로 형성될 수 있는데, 예를 들어, RF/DC 마그네트론 스퍼터링법을 통해서 증착될 수 있다.
- [59] 일 실시예에서, 별도의 접착력 향상층(201)의 형성을 생략하고, 금속 기재(100)의 표면을 세정한 후, 세정된 금속 기재(100)의 표면 처리를 통해서 그 위에 형성되는 질화물층(300)과의 접착력을 향상시킬 수 있다. 표면 처리는 이온 충격(ion bombardment)을 이용하여 수행할 수 있다.
- [60] 세정 공정은 에탄올 및/또는 아세톤을 이용하여 세척할 수 있고, 적어도 1회 이상 수행할 수 있다.
- [61] 금속 기재(100)의 표면에 아크 방전 기법(arc discharge technique sputtering)을 이용하여 소결 화합물 타겟(sintered compound target)으로 질화물층(300)을 증착하여 형성할 수 있다. 증착 공정 중에, 질화물층(300) 내의 결정립 성장을 위해서 금속 기재(100)의 온도는 330°C 내지 370°C로 유지할 수 있다.
- [62] 상기와 같이 형성된 질화물층(300)의 성분은 실질적으로 도 1에서 설명한 티타늄을 포함하되 지르코늄 또는 크롬을 더 포함하는 금속 질화물층(310)과 동일한 것으로, 질화물층(300)의 일부가 침탄되고, 나머지가 잔류하여 금속

질화물층(310)이 된다.

[63] 질화물층(300)을 형성한 후, 그 위에 탄소층(400)을 형성한다.

[64] 탄소 페이스트는 탄소재, 바인더 및 용매를 포함하는데, 탄소재로서 흑연(graphite) 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 이용할 수 있고, 상기 탄소재가 바인더 및 용매의 혼합물 내에 분포됨으로써 탄소 페이스트가 될 수 있다. 탄소 페이스트가 흑연을 포함하는 경우, 그 크기가 20 μm 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 탄소 페이스트가 크기가 20 μm 이하인 흑연을 포함하는 경우, 더 큰 크기의 흑연을 사용하는 경우에 비해서 현저하게 코팅층의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[65] 상기 바인더는 폴리피닐리덴디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF)일 수 있다. 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)일 수 있다. 탄소재와 PVDF의 중량비는 90:10이고, 상기 용매를 미량으로 첨가하여 점도를 제어할 수 있다.

[66] 탄소 페이스트를 붓이나 주걱으로 균일하게 펴서 바르거나(브러싱 공정) 탄소 페이스트를 분사함(스프레이 공정)으로써 코팅 공정을 수행하고, 이를 건조시킴으로써 탄소층(400)을 형성할 수 있다. 건조 공정은 100°C 내지 150°C의 온도에서 15분 내지 1시간동안 수행될 수 있다. 상기 건조 공정을 통해서, 탄소층(400)의 부착력을 향상시켜 탄소층(400)이 질화층(300)의 표면에서 박리되는 것을 방지할 수 있고, 이후의 레이저를 이용한 침탄 공정에서 탄소층(400)이 액상으로 분산되는 위험을 방지할 수 있다. 동시에, 탄소 페이스트가 균일하게 도포되지 않더라도 탄소층(400)의 건조 공정을 통해서 탄소층(400)의 표면을 매끄럽게 할 수 있는 장점이 있다.

[67] 탄소층(400)이 형성된 상태에서, 레이저를 이용하여 침탄 공정을 수행한다. 상기 침탄 공정은 레이저 어블레이션(laser ablation)으로서, 탄소층(400)의 탄소가 질화물층(300)에 주입되는 탄소원이 되어 레이저의 조사에 의해서 침탄이 일어나게 된다.

[68] 구체적으로, 침탄 공정은 레이저를 금속 모재(100)의 일단에서 타단을 향하는 일 방향으로 수행할 수 있고, 적어도 1회 이상 수행할 수 있다. 레이저는, 펄스 또는 연속파를 통해서 수행할 수 있다. 펄스 레이저를 이용하는 경우, 3 Hz에서 20 Hz의 영역대의 진동수를 지정할 수 있다. 진동수 외에, 레이저의 출력 및/또는 레이저의 조사 횟수를 조절함으로써 침탄층(320)의 두께나 침탄층(320)의 탄소 함량 등이 결정될 수 있다.

[69] 레이저가 조사된 영역은 침탄에 의해서 침탄처리된 코팅표면과 그 하부의 질화물층(300)으로 탄소가 확산되게 되고, 이로 인해서 침탄처리된 코팅층인 탄소 저함량부(322)와 그 위를 덮고 있는 탄소 고함량부(324)가 형성되며, 질화물층(300)의 일부는 도 1에서 설명한 금속 질화물층(310)으로 잔류한다. 또한, 탄소 고함량부(324)와 탄소 저함량부(322)가 침탄층(320)을 구성하여 금속 질화물층(310)과 함께 금속 모재(100)의 표면을 보호하고, 금속 모재(100)의

기계적 물성을 향상시킬 수 있는 코팅막을 구성할 수 있다.

- [70] 침탄 공정을 수행한 후, 추가적으로 잔류하는 탄소층(400)을 제거하기 위한 세정 공정을 수행할 수 있다. 상기 세정 공정은 용매를 이용한 초음파 세정으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 에탄올을 이용하여 1차 세척하고 아세톤을 이용하여 2차 세척을 함으로써 수행할 수 있으며, 1차/2차 세척을 반복 수행할 수 있다.
- [71] 상기에서 설명한 바에 따르면, 금속 모재(100)의 표면에 금속 질화물층(310)과 침탄층(320)을 포함하는 상기 코팅막이 형성됨에 따라서, 금속 모재(100)의 내열성뿐만 아니라, 표면 경도와 내마모성을 향상시킬 수 있다.
- [72] 이하에서는, 구체적인 제조에 및 이를 통해서 제조된 샘플과 비교 샘플을 통해서 표면 경도 및 내마모성의 향상에 대해서 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [73] **제조예: 샘플 1a의 제조**
- [74] 금속 모재로서 SUS304 상에 얇은 Ti층을 형성한 후, $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 을 다음 표 1과 같은 증착 조건 하에서 $3.0\ \mu m$ 로 증착하였다. $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 층을 형성하는 단계에서 제공된 질소 가스에 의해서 Ti층이 TiN으로 변환되고, 그 위에 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 가 형성되었다.
- [75] [표1]

Ti:Zr ratio (at.%) of target materials	70:30
Base pressure (Torr)	1.0×10^{-5}
Working pressure (Torr)	1.0×10^{-2}
RF power (W)	200
Deposition temperature (K)	723
Deposition time (h)	6.0
Rotational velocity of substrate (rpm)	15
Ar:N ₂ gas ratio	5:1
Coating thickness (μm)	3.0

- [76] $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 층이 형성된 SUS304 상에, 탄소 페이스트를 주걱(spatula)을 이용하여 도포하여(hand-brushing) 0.2 mm 두께의 흑연층을 형성하였다. 상기 탄소층을 형성하기 위한 탄소 페이스트는 크기가 $20\ \mu m$ 인 흑연과 PVDF의 중량비가 90:10으로 점도 조절을 위한 용매를 NMP로 이용한 것을 이용하였다. 도포된 흑연층을 130°C에서 약 10분 동안 건조시킨 후, Nd-YAG를 광원으로 하는 LSX-213(상품명, CETAC technologies)을 이용하여 60% 출력, 5 Hz로 일 방향으로 레이저를 조사하는 스캐닝 공정을 10회 수행하였다.
- [77] 이어서, 잔류하는 탄소층을 에탄올과 아세톤 각각을 이용하여 초음파 세정 공정을 수행하여 제거함으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 1a를 준비하였다.

[78] 비교 샘플 1a의 제조

[79] SUS304 상에 TiN층과 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 층이 순차적으로 형성하여 침탄층이 없는 비교 샘플 1a를 준비하였다. TiN층과 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 층의 제조 공정은 샘플 1a의 제조 공정과 실질적으로 동일하게 수행하였다.

[80] 구조분석-1: XRD 분석

[81] 샘플 1a 및 비교 샘플 1a 각각에 대해서 XRD 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

[82] 도 3은 샘플 1a와 비교 샘플 1a의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

[83] 도 3에서, (a)는 비교 샘플 1의 XRD 패턴을 나타내고, (b)는 샘플 1a의 XRD 패턴을 나타내며, (a) 및 (b)에서 x축은 회절각(2θ , 단위 $^{\circ}$)을 나타낸다.

[84] 도 3을 참조하면, 샘플 1a과 비교 샘플 1a에서 모두 동일한 회절각에서 주요 피크가 나타나는 것을 알 수 있고, 이를 통해 레이저 어블레이션에 의해 주요 피크의 변화는 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 다만, 흑연층을 형성하고 레이저 어블레이션을 수행한 샘플 1a의 경우에, 비교 샘플 1a에 비해서 전반에 걸쳐 많은 노이즈가 발생한 것을 확인할 수 있다. 이러한 노이즈 발생에 의해서, 샘플 1a의 제조시에 레이저의 조사 및 레이저 어블레이션에 의한 침탄에 의해서 표면에 비정질화가 일어난 것으로 예상할 수 있으며, 비정질화로 인해서 코팅층의 기계적 특성을 향상시킨 것으로 볼 수 있다.

[85] 특성평가-1: 경도

[86] 상기 비교 샘플 1a의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 비교 샘플 1b 내지 1e를 준비하였고, 각각에 대해서 누프 경도(Knoop, HK)를 측정하였다.

[87] 또한, 비교 샘플 1b 내지 1e 각각에 대해서 레이저를 50%의 출력, 5 Hz로 20회 반복 조사하여, 샘플 2-1, 3-1, 4-1 및 5-1을 각각 제조한 후, 누프 경도를 측정하였다. 나아가, 비교 샘플 2 내지 5 각각과 동일한 샘플에 대해서 레이저를 60%의 출력, 10 Hz로 10회 반복 조사하여, 샘플 2-2, 3-2, 4-2 및 5-2를 각각 제조한 후, 누프 경도를 측정하였다.

[88] 그 결과를 표 2에 나타낸다. 누프 경도의 측정은 각 샘플의 영역별 12회씩 측정하여 최대/최소값을 제외한 10회의 경도값의 평균으로 나타낸다.

[89] [표2]

구분	누프 정도(HK)
샘플 2-1	2716.62
샘플 3-1	2770.55
샘플 4-1	2819.07
샘플 5-1	2826.46
샘플 2-2	2863.18
샘플 3-2	2873.93
샘플 4-2	2930.41
샘플 5-2	3002.03
비교샘플 1b	2467.47
비교샘플 1c	2520.65
비교샘플 1d	2524.63
비교샘플 1e	2633.60

[90] 표 2를 참조하면, 샘플 2-1 내지 5-1과, 샘플 2-2 내지 5-2의 정도 결과가, 비교 샘플 2 내지 5에 비해서 높은 것을 알 수 있다. 샘플 2-1 내지 5-1의 수평균값은 2783.18이고, 샘플 2-2 내지 5-2의 수평균값은 2917.39인데 반해, 비교샘플 2 내지 5의 수평균값은 2536.59인 것을 통해서, 레이저 어블레이션을 수행한 샘플 2-1 내지 5-2의 정도가 비교샘플 2 내지 5의 정도에 비해서 높은 것을 알 수 있다.

[91] 특히, 샘플 2-2 내지 5-2의 평균값은 비교 샘플 1b 내지 1e에 비해서 약 15% 정도 정도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 즉, 레이저 어블레이션을 통한, 레이저 조사 및 침탄층의 생성에 의해서 표면 정도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[92] **특성평가-2: 내마모성 특성 평가**

[93] 샘플 1a 및 비교 샘플 1a 각각에 대해서, 내마모성 특성 평가를 위해서 ball-on-disk 실험을 수행하였다. 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타낸다.

[94] 도 4 및 도 5는 샘플 1a 및 비교 샘플 1a의 내마모성 특성 결과를 나타낸 도면들이다. 도 4 및 도 5에서, "After ablation"이 샘플 1a에 대한 것이고, "Before ablation"이 비교 샘플 1에 대한 것이며, 도 4는 실험 횟수에 따른 마찰계수의 변화를 나타낸 그래프이고, 도 5는 내마모 거동 변화를 나타낸 SEM 사진들이며, 도 4에서 x축은 실험 횟수를 나타내며, y축은 마찰계수(friction coefficient)를 나타낸다.

[95] 도 4를 실험 횟수가 증가함에 따라 샘플 1a의 마찰계수는 전반적으로 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 비교 샘플 1a의 경우에는 270초 부근에서 급격한 마찰계수 증가 현상이 일어나는 반면, 샘플 1a에서는 큰 변화없이

지속되는 것을 알 수 있다. 즉, 비교 샘플 1a의 경우, 마모되어 열화되는 결과를 나타내는 반면, 샘플 1a의 경우에는 비교 샘플 1a에 비해서 내마모성이 현저하게 증가된 것을 확인할 수 있다.

[96] 도 5를 참조하면, 내마모성 실험 이후에 샘플 1a 및 비교 샘플 1a 각각에서 나타나는 궤적(track)을 살펴보면, 샘플 1a의 경우 궤적 내에서 나타나는 표면의 파괴 현상이 비교 샘플 1a에 비해서 현저하게 감소한 것을 확인할 수 있다.

[97] 따라서, 도 4 및 도 5의 결과를 통해서, 레이저 어블레이션을 통해서 레이저 조사가 되고 침탄층이 형성된 경우에 내마모성이 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[98] 성분 분석 및 결과

[99] 샘플 1a 및 비교 샘플 1a 각각에 대해서, Dynamic SIMS를 수행하여 침탄층에서의 탄소의 농도차를 확인하였다. 그 결과를 도 6에 나타낸다.

[100] 도 6은 샘플 1a와 비교 샘플 1a의 탄소의 농도차이를 설명하기 위한 도면이다.

[101] 도 6에서, x축은 표면에서부터의 측정지점까지의 거리, 즉 깊이를 나타내고, y축의 세기가 탄소의 농도를 나타내며, "After ablation"은 샘플 1a에 대한 것이고, "Before ablation"은 비교 샘플 1a에 대한 것이다.

[102] 도 6을 참조하면, 샘플 1a의 표면에서의 탄소 농도가 비교 샘플 1a의 표면에서의 탄소 농도에 비해서 전반적으로 높은 것을 확인할 수 있다. 특히, 샘플 1a에서는 표면에서 탄소 함량이 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이를 통해서 샘플 1a의 경우 침탄층이 형성되었고, 침탄층의 표면 탄화부의 TiC의 존재로 인해서 현저하게 탄소 함량이 증가한 것으로 볼 수 있다. 이러한 침탄층의 형성으로 인해서, 비교 샘플 1에 비해서 샘플 1a의 기계적 특성이 향상된 것으로 예상할 수 있다.

[103] 제조예: 샘플 1b의 제조

[104] 타겟물질의 Ti와 Zr의 원자비를 50:50으로 하여 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ 층을 형성한 것을 제외하고는, 샘플 1a와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 본 발명에 따른 샘플 1b를 제조하였다.

[105] 샘플 1c의 제조

[106] 탄소 페이스트에 흑연 대신 탄소나노튜브를 이용한 것을 제외하고는 샘플 1a의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 샘플 1c를 준비하였다.

[107] 제조예: 샘플 2의 제조

[108] 탄소층을 형성하는 공정에서 브러싱 공정 대신 스프레이 공정을 이용한 것을 제외하고는, 샘플 1a의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 일 실시예에 따른 샘플 2를 준비하였다.

[109] 비교 샘플 2의 제조

[110] SUS304 상에 TiN층과 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ 층이 순차적으로 형성하여 침탄층이 없는 비교 샘플 2를 준비하였다. TiN층과 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ 층의 제조 공정은 샘플 1b의 제조 공정과 실질적으로 동일하게 수행하였다.

[111] 제조 공정별 구조변화 분석

[112] 샘플 1b 및 샘플 1c 각각의 제조 공정 중에서의 구조 분석을 위해서 EXAFS 분석(Extended X-ray absorption Fine structure) 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 7에 나타낸다.

[113] 도 7은 본 발명에 따른 샘플 1b의 제조공정별 구조 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

[114] 도 7에서, (a) 및 (b)는 탄소가 첨가되기 전의 티타늄-지르코늄 질화물에 대한 (a)는 Ti K-에지에서의 $k^3\chi$ EXAFS 데이터를 나타낸 것이고, (b)는 푸리에 변환 EXAFS 데이터를 나타낸 것이고, (c)는 티타늄-지르코늄 질화물에 탄소의 첨가 전후의 Ti K-에지에서의 $k^3\chi$ EXAFS 데이터를 나타낸 것이며, (d)는 티타늄-지르코늄 질화물에 탄소의 첨가 전후의 푸리에 변환 EXAFS 데이터를 나타낸 것이다.

[115] 도 7의 (a)와 (b)를 참조하여 $Ti_{0.9}Zr_{0.1}N$ 와 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ 을 비교하면 지르코늄의 함량이 증가할수록 격자변형이 크게 나타나고 지르코늄과 질소의 결합으로 인해서 전체적인 평균 결합 길이가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[116] 또한, 도 7의 (c)와 (d)를 참조하면, $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ 에 대하여 탄소의 첨가로 인해서 (a)와 다른 또 다른 격자변형이 발생한 것을 알 수 있으며, 지르코늄의 함량이 증가할수록 격자변형이 크게 나타난 것을 확인할 수 있다. (d)를 참조하면, 탄소의 첨가로 인해서 탄소의 침입과 치환형 탄소와 티타늄 사이의 티타늄-탄소 결합이 형성된 것을 확인할 수 있다. 즉, 침탄층에서 티타늄-탄소 결합이 존재하고, 침입형으로 탄소가 존재함으로써 코팅층의 기계적 특성이 향상된 것으로 볼 수 있다.

[117] 특성 평가-3

[118] 샘플 1b, 1c, 2 및 비교 샘플 2 각각에 대해서, 내마모성 특성 평가를 위해서 ball-on-disk 실험을 수행하여 표면 마찰계수 특성을 평가하였다. 또한, 내마모성 특성 평가 후에 궤적(track)의 미세 구조를 관찰하기 위해 샘플 1b 및 샘플 1c 각각에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하였다. 그 결과를 도 8에 나타낸다.

[119] 도 8은 본 발명에 따른 샘플 1b, 1c, 2 및 비교샘플 2의 표면마찰계수 특성 결과를 설명하기 위한 그래프와 사진들을 도시한 도면이다.

[120] 도 8의 그래프에서, x축은 시간(단위: 초)을 나타내며, y축은 마찰계수(friction coefficient)를 나타낸다. 또한, 도 8의 SEM 사진들 중, (a)는 샘플 1c에 관한 것이고, (b)는 샘플 1b에 관한 것이다.

[121] 도 8을 참조하면, 실험 시간이 증가하더라도 흑연을 이용한 샘플 1b 및 샘플 2의 마찰계수는 실질적으로 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 또한, 샘플 1c의 경우에도 100초 이후에는 마찰계수가 증가하지만, 그 이전에는 실질적으로 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 반면, 침탄층을 포함하지 않는 비교 샘플 2의 경우에는 30초부터 서서히 마찰계수가 증가하다가 100초 부근에서 급격하게

마찰계수가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 비교 샘플 2의 경우에는 최대 50초 정도에서 열화가 일어나지만, 샘플 1c와 같은 경우 150초 이후에서 열화가 일어나고, 샘플 1b이나 2의 경우에는 300초까지 시간이 경과하더라도 실질적인 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

[122] **제조예: 샘플 3 및 4의 제조**

[123] SUS304 대신 WC-Co를 금속 모재로 이용하고 지르코늄 대신 크롬을 이용한 것을 제외하고는 샘플 1b의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 샘플 3을 제조하였다.

[124] 또한, 지르코늄 대신 크롬을 이용한 것을 제외하고는 샘플 2의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 샘플 4를 제조하였다.

[125] **비교 샘플 3의 제조**

[126] SUS304 대신 WC-Co를 금속 모재로 이용한 것을 제외하고는 비교샘플 2와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 침탄층이 없는 비교 샘플 3을 준비하였다.

[127] **특성 평가-4**

[128] 샘플 3, 4 및 비교샘플 3 각각에 대해서, 내마모성 특성 평가를 위해서 ball-on-disk 실험을 수행하여 표면 마찰계수 특성을 평가하였다. 또한, 내마모성 특성 평가 후에 궤적(track)의 미세 구조를 관찰하기 위해 비교 샘플 3과 샘플 3 각각에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하였다. 그 결과를 도 9에 나타낸다.

[129] 도 9는 본 발명에 따른 샘플 3, 4 및 비교샘플 3의 표면마찰계수 특성 결과를 설명하기 위한 그래프와 사진들을 도시한 도면이다.

[130] 도 9에서, 그래프는 샘플 3, 4 및 비교 샘플 3에 대한 표면 마찰계수 특성에 관한 것이고, SEM 사진 (a)는 비교 샘플 3에 대한 것이고, (b)는 샘플 3에 관한 것이다.

[131] 도 9의 그래프를 참조하면, 비교 샘플 3의 경우에는 급격하게 열화되는 반면, 샘플 3 및 4의 경우에는 시간이 지나더라도 실질적인 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 즉, 티타늄-크롬 질화물에 대해서 탄소를 침입형 및/또는 치환형으로 첨가하는 경우에도 티타늄-지르코늄 질화물과 유사한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[132] 또한, 도 9의 SEM 사진 (a) 및 (b)를 참조하면, 샘플 3의 경우에 코팅층의 파괴 현상이 현저하게 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

[133] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 금속 기재 상에 금속 질화물층을 형성하는 단계;
상기 금속 질화물층 상에 탄소층을 형성하는 단계; 및
상기 탄소층에 레이저를 조사하여 상기 금속 질화물층의 일부로 탄소가 첨가된 침탄층을 형성하는 단계를 포함하는,
고내열, 고경도 및 내마모성 코팅막의 형성 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 질화물층은
지르코늄(Zr) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느 하나와 티타늄(Ti)을 포함하는
것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 침탄층을 형성하는 단계는
상기 탄소층에 펄스 또는 연속파 레이저를 조사하는 것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 침탄층은 탄화티타늄(TiC)을 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 침탄층은
탄소 고함량부; 및
침탄 후에 잔류하는 금속 질화물층과 상기 탄소 고함량부 사이에
배치되고, 상기 탄소 고함량부보다 단위 면적당 탄소 함량이 적은 탄소
저함량부를 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 탄소 고함량부는 탄화티타늄(TiC)을 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 침탄층을 형성하는 단계 후에 잔류하는 탄소층을 제거하는 단계를
더 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 탄소층은 흑연 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)로 형성된
것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 탄소층을 형성하는 단계는
상기 금속 질화물층 상에 탄소물질, 바인더 및 용매를 포함하는 탄소
페이스트를 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 탄소물질이 흑연인 경우, 흑연의 크기는 1 nm 이상 20 μm 이하인
것을 특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 금속 질화물층을 형성하기 전에 상기 금속 모재 상에 티타늄층을
형성하는 단계를 더 포함하고,
상기 금속 질화물층을 형성하는 공정에서 상기 티타늄층의 티타늄이
질화되어 질화티타늄(TiN)으로 이루어진 접착력 향상층이 형성되는 것을
특징으로 하는,
코팅막의 형성 방법.

[청구항 12] 금속 모재 상에 형성되고, 지르코늄(Zr) 및 크롬(Cr) 중 적어도 어느
하나와 티타늄(Ti)을 포함하는 금속 질화물층; 및
상기 금속 질화물층 상에 배치되고, 침탄된 금속질화물을 포함하는
침탄층을 포함하는,
고내열, 고경도 및 저마찰 코팅막.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 침탄층은 탄화티타늄(TiC)을 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 침탄층은
탄소 고함량부; 및
상기 금속 질화물층과 상기 탄소 고함량부 사이에 배치되고, 상기 탄소
고함량부보다 단위 면적당 탄소 함량이 적은 탄소 저함량부를 포함하는
것을 특징으로 하는,
코팅막.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 탄소 고함량부는 탄화티타늄(TiC)을 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막.

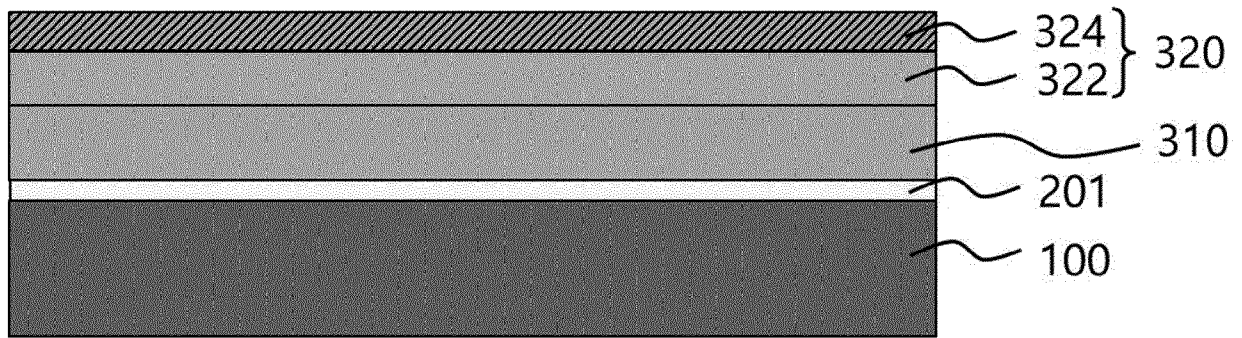
[청구항 16] 제12항에 있어서,
상기 금속 모재와 상기 금속 질화물층 사이에, 질화티타늄(TiN)을
포함하는 접착력 향상층이 더 형성된 것을 특징으로 하는,
코팅막.

[청구항 17] 제12항에 있어서,

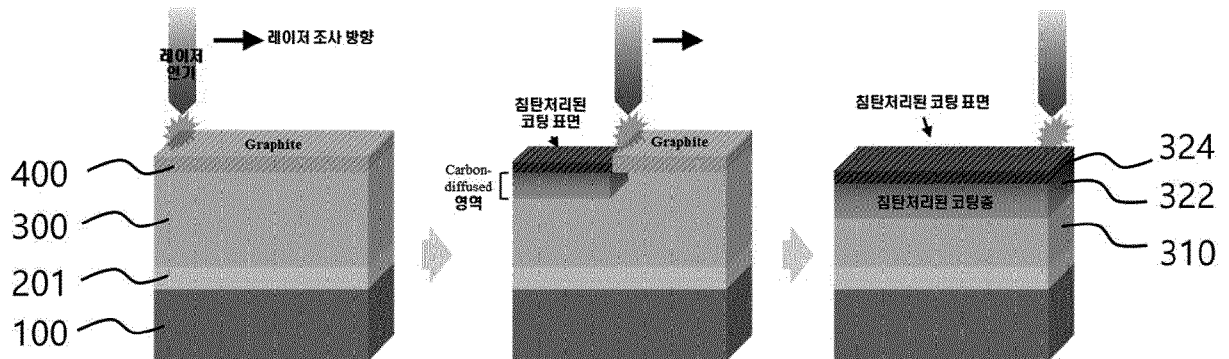
상기 침탄된 금속질화물은
금속질화물에 탄소가 치환형 및 침입형 중 적어도 어느 하나의 형태로
삽입된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는,
코팅막.

- [청구항 18] 금속 모재의 표면에 고내열, 고경도 및 저마찰 코팅막이 형성되되,
상기 코팅막은
금속 질화물층; 및
상기 금속 질화물층 상에 배치되고, 표면이 탄소 고함량부로 이루어지며,
상기 탄소 고함량부와 상기 금속 질화물층 사이에는 침탄된 티타늄계
질화물을 포함하되 상기 탄소 고함량부에 비해서 단위 면적당 탄소
함량이 낮은 탄소 저함량부가 배치된 침탄층을 포함하는 것을 특징으로
하는,
절삭 공구.

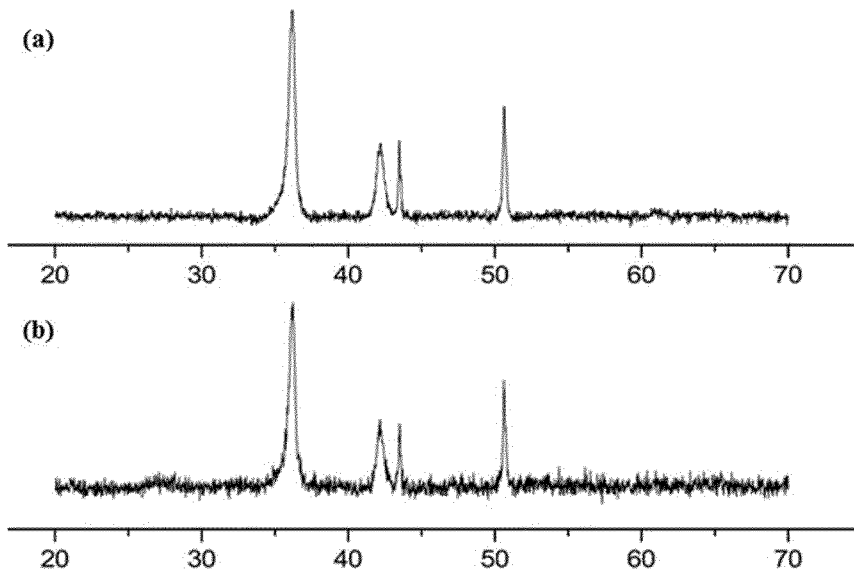
[도1]



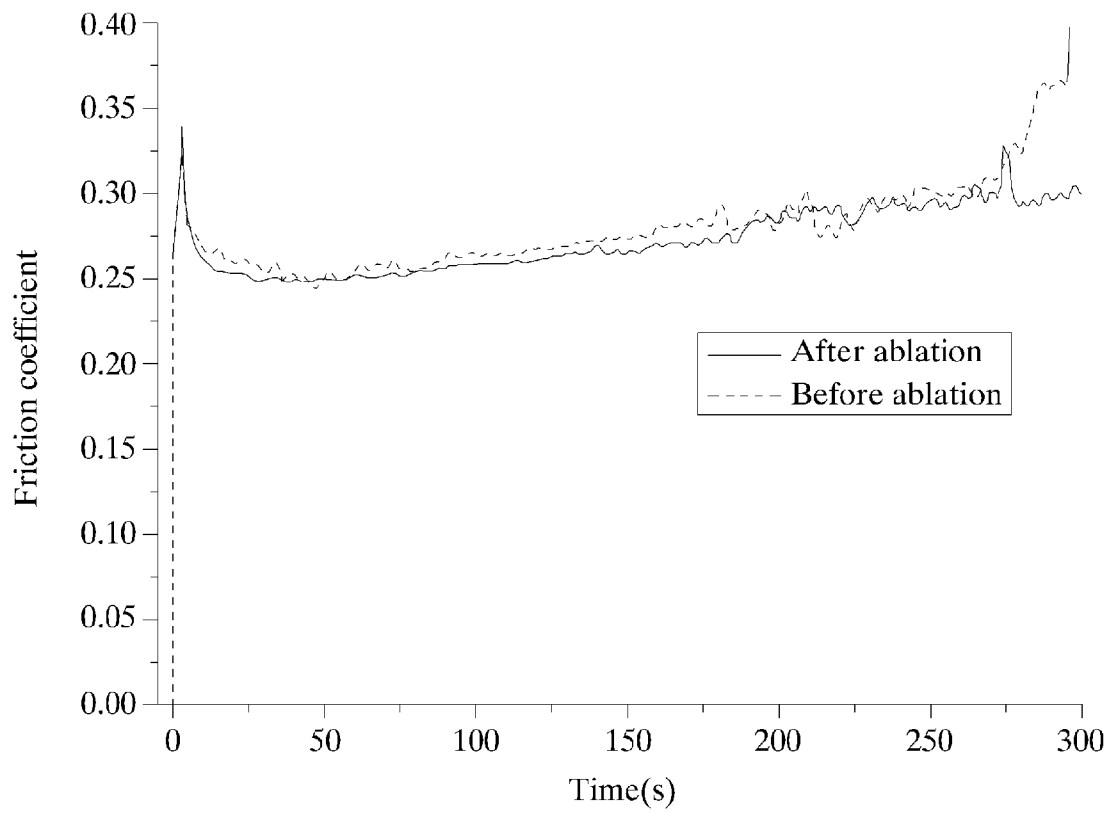
[도2]



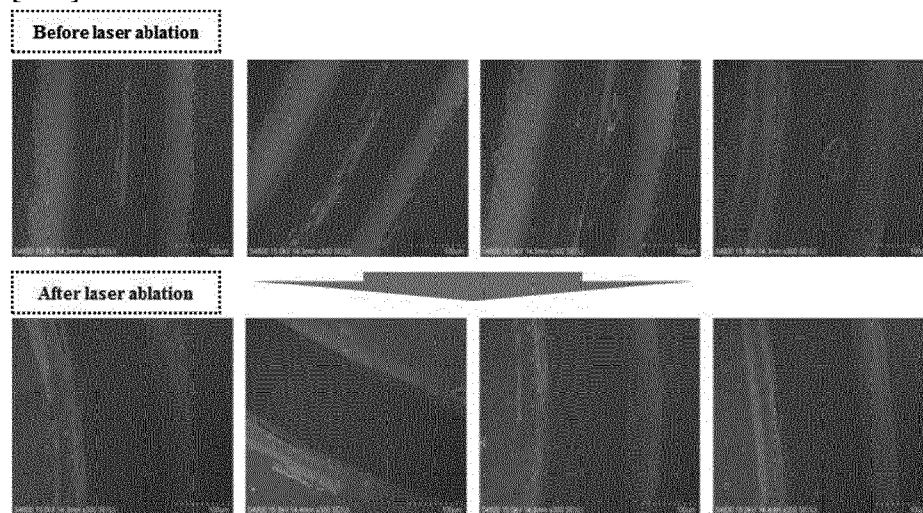
[도3]



[도4]



[도5]



[도6]

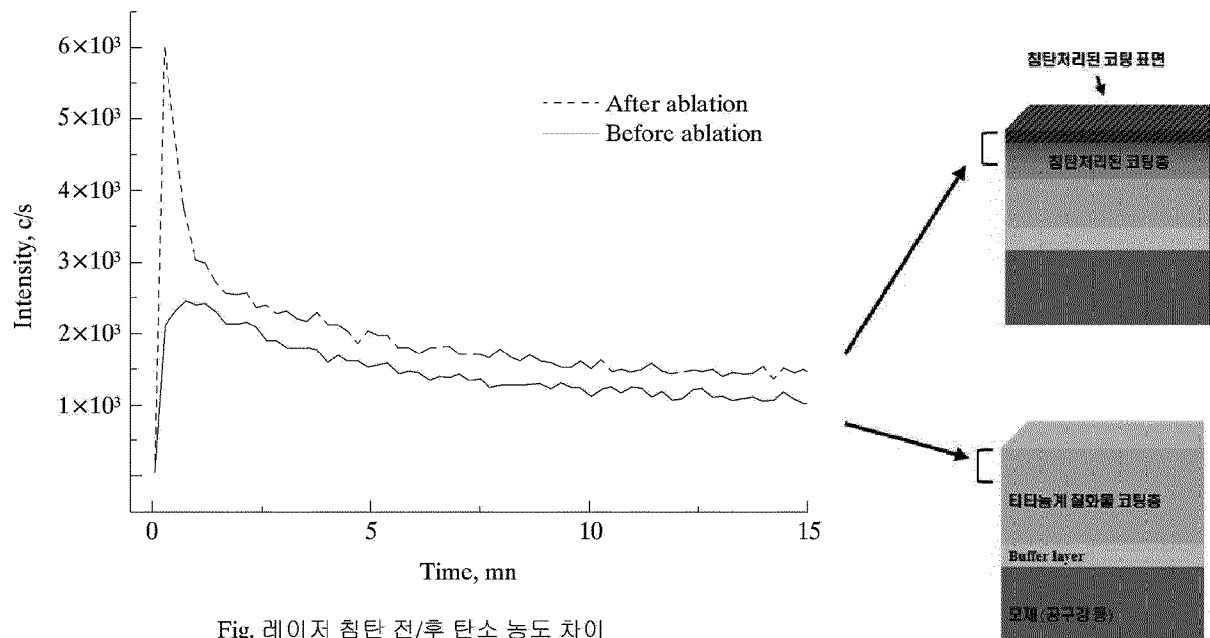
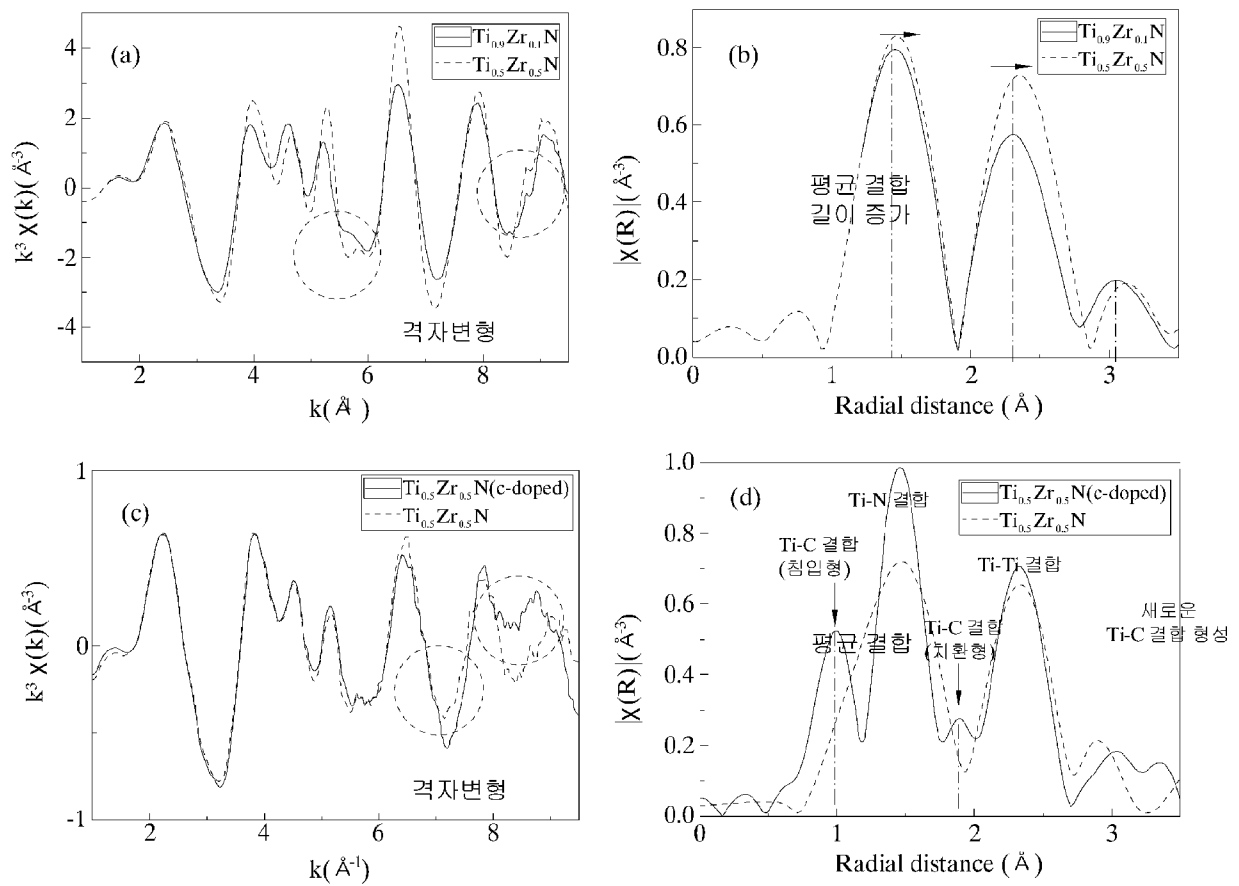
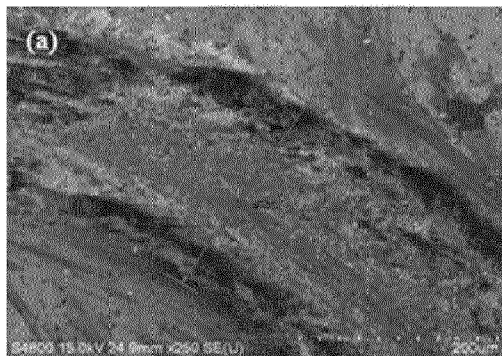
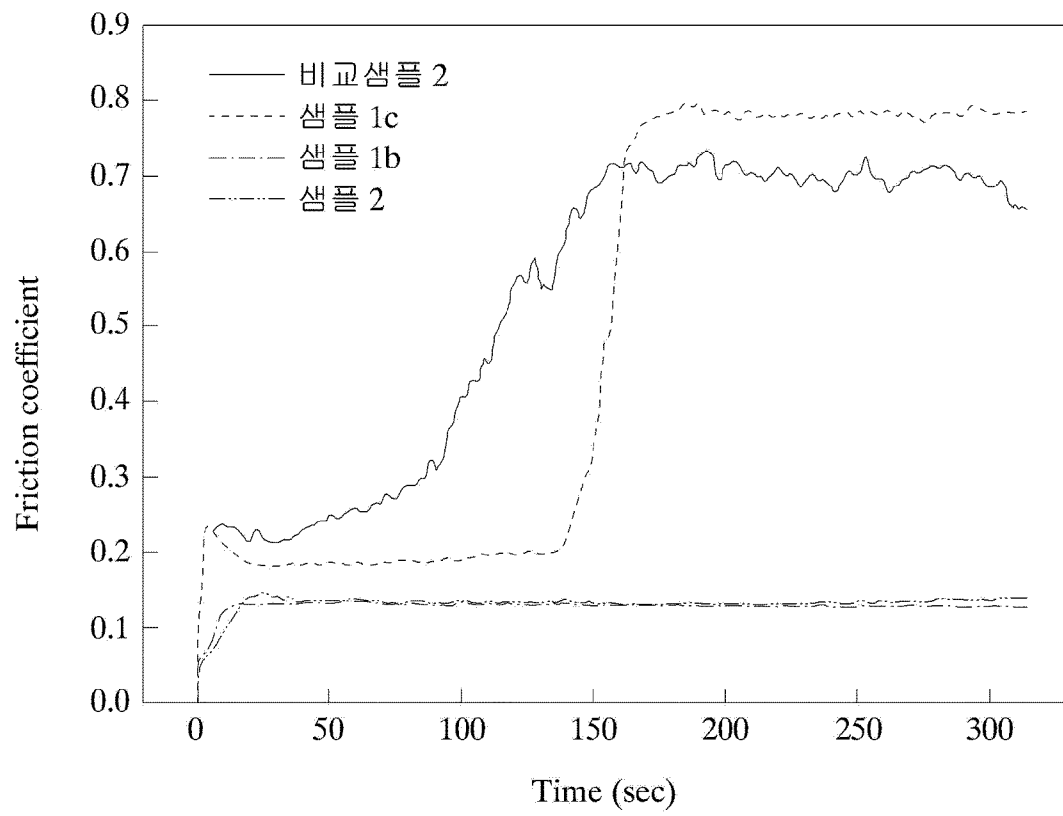


Fig. 레이저 침탄 전/후 탄소 농도 차이

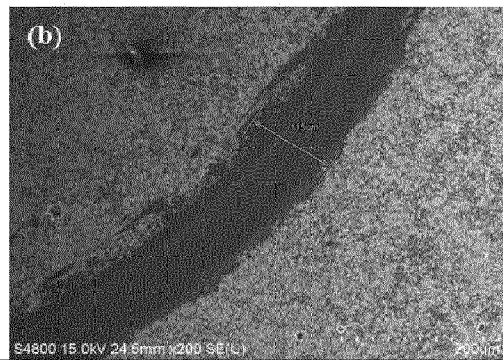
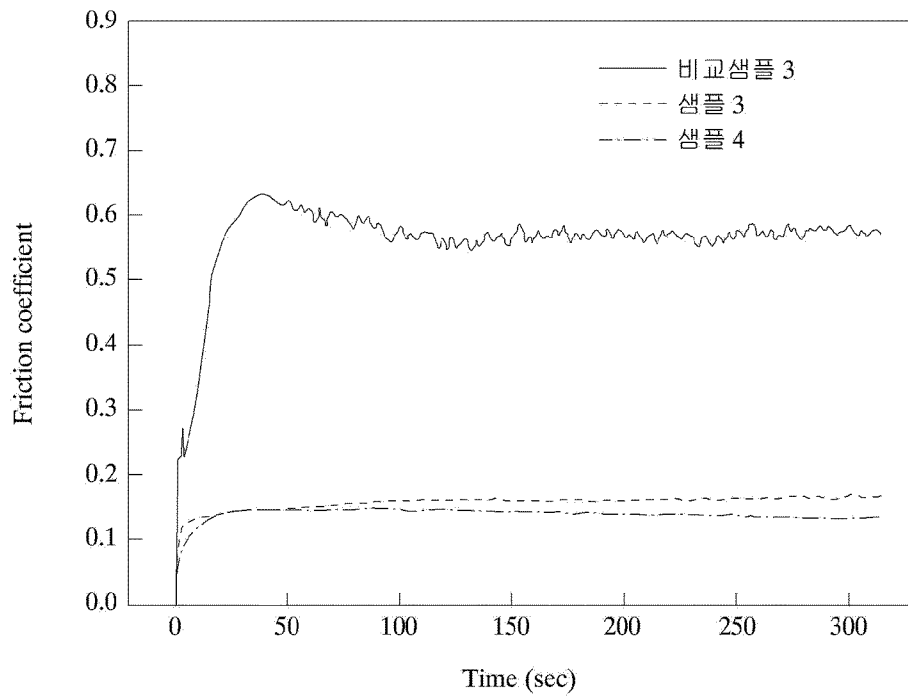
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 30/00(2006.01)i, C23C 28/04(2006.01)i, C23C 8/66(2006.01)i, C23C 8/78(2006.01)i, C23C 8/24(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i, C23C 14/35(2006.01)i, C23C 14/32(2006.01)i, C23C 14/02(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 30/00; C23C 16/52; B23P 15/28; B23B 27/14; B23K 26/00; C23C 8/66; C23C 16/30; C23C 28/04; C23C 8/78; C23C 8/24; C23C 14/06; C23C 14/35; C23C 14/32; C23C 14/02

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: cutting tool, titanium, zirconium, nitride, carbon layer, carburizing layer, laser, TiC, removal, graphite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02540904 B2 (MITSUBISHI METAL CORP.) 09 October 1996 See column 4, line 13-column 5, line 32, table 1 and claim 1.	1-4,7-13,16,17
A		5,6,14,15,18
Y	JP 59-179776 A (SHINKO ELECTRIC CO., LTD.) 12 October 1984 See page 1 right bottom part-page 2 right bottom part and claim 1.	1-4,7-13,16,17
A	JP 09-041125 A (HITACHI SEIKI CO., LTD.) 10 February 1997 See paragraphs [0008]-[0010] and claims 1-4.	1-18
A	KR 10-0182289 B1 (KENNAMETAL INCORPORATED) 01 May 1999 See abstract and claims 1-6.	1-18
A	KR 10-0154327 B1 (WIDIA GMBH.) 16 November 1998 See claims 1, 7 and figure 2.	1-18



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

10 MAY 2017 (10.05.2017)

Date of mailing of the international search report

10 MAY 2017 (10.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 02540904 B2	09/10/1996	JP 01-246003 A	02/10/1989
JP 59-179776 A	12/10/1984	NONE	
JP 09-041125 A	10/02/1997	NONE	
KR 10-0182289 B1	01/05/1999	CN 1022609 C	03/11/1993
		CN 1059858 A	01/04/1992
		CN 1059858 C	22/08/1993
		EP 0549585 A1	07/07/1993
		EP 0549585 B1	17/12/1997
		JP 02847325 B2	20/01/1999
		JP 03038535 B2	08/05/2000
		JP 06-502352 A	17/03/1994
		JP 08-318410 A	03/12/1996
		KR 10-1993-0702114 A	08/09/1993
		US 5250367 A	05/10/1993
		WO 92-05009 A1	02/04/1992
KR 10-0154327 B1	16/11/1998	DE 000003841731 C1	12/04/1990
		EP 0373412 A1	20/06/1990
		EP 0373412 B1	17/05/1995
		JP 03-130364 A	04/06/1991
		KR 10-1990-0010045 A	06/07/1990
		US 5093151 A	03/03/1992
		US 5223337 A	29/06/1993

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 30/00(2006.01)i, C23C 28/04(2006.01)i, C23C 8/66(2006.01)i, C23C 8/78(2006.01)i, C23C 8/24(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i, C23C 14/35(2006.01)i, C23C 14/32(2006.01)i, C23C 14/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 30/00; C23C 16/52; B23P 15/28; B23B 27/14; B23K 26/00; C23C 8/66; C23C 16/30; C23C 28/04; C23C 8/78; C23C 8/24; C23C 14/06; C23C 14/35; C23C 14/32; C23C 14/02

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: 절삭공구, 티타늄, 지르코늄, 질화물, 탄소층, 침탄층, 레이저, TiC, 제거, 흑연

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 02540904 B2 (MITSUBISHI METAL CORP.) 1996.10.09 컬럼 4, 라인 13 - 컬럼 5, 라인 32, 표 1 및 청구항 1 참조.	1-4, 7-13, 16, 17
A		5, 6, 14, 15, 18
Y	JP 59-179776 A (SHINKO ELECTRIC CO., LTD.) 1984.10.12 페이지 1 우하단 - 페이지 2 우하단 및 청구항 1 참조.	1-4, 7-13, 16, 17
A	JP 09-041125 A (HITACHI SEIKI CO., LTD.) 1997.02.10 단락 [0008]-[0010] 및 청구항 1-4 참조.	1-18
A	KR 10-0182289 B1 (케나메탈 아이엔씨) 1999.05.01 요약 및 청구항 1-6 참조.	1-18
A	KR 10-0154327 B1 (비디아 게엠베하) 1998.11.16 청구항 1, 7 및 도면 2 참조.	1-18

☐ 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

2017년 05월 10일 (10.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 10일 (10.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



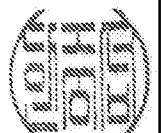
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

한중섭

전화번호 +82-42-481-3578



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 02540904 B2	1996/10/09	JP 01-246003 A	1989/10/02
JP 59-179776 A	1984/10/12	없음	
JP 09-041125 A	1997/02/10	없음	
KR 10-0182289 B1	1999/05/01	CN 1022609 C	1993/11/03
		CN 1059858 A	1992/04/01
		CN 1059858 C	1993/08/22
		EP 0549585 A1	1993/07/07
		EP 0549585 B1	1997/12/17
		JP 02847325 B2	1999/01/20
		JP 03038535 B2	2000/05/08
		JP 06-502352 A	1994/03/17
		JP 08-318410 A	1996/12/03
		KR 10-1993-0702114 A	1993/09/08
		US 5250367 A	1993/10/05
		WO 92-05009 A1	1992/04/02
KR 10-0154327 B1	1998/11/16	DE 000003841731 C1	1990/04/12
		EP 0373412 A1	1990/06/20
		EP 0373412 B1	1995/05/17
		JP 03-130364 A	1991/06/04
		KR 10-1990-0010045 A	1990/07/06
		US 5093151 A	1992/03/03
		US 5223337 A	1993/06/29