

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 5월 6일 (06.05.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/068636 A1

- (51) 국제특허분류:
C23C 14/54 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/011537
- (22) 국제출원일: 2015년 10월 30일 (30.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0149304 2014년 10월 30일 (30.10.2014) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 신승용 (SHIN, Seung Yong); 21683 인천시 남동구 예곡중앙로 96, 2101 호 (논현동, 에코메트로 9단지아파트), Incheon (KR). 문경일 (MOON, Kyoung Il); 21685 인천시 남동구 논고개로 17, 1205 동 203 호 (논

현동, 한화에코메트로아파트), Incheon (KR). 전주현 (SUN, Ju Hyun); 21918 인천시 연수구 새말로 6, 102 동 1304 호 (연수동, 효정아파트), Incheon (KR). 이장훈 (LEE, Chang Hun); 22696 인천시 서구 승학로 506 번길 19, 나동 303 호 (검암동, 양지하이츠), Incheon (KR).

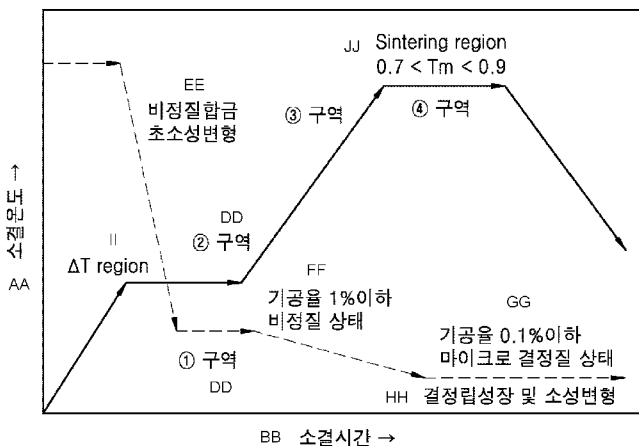
(74) 대리인: 이인행 (LEE, In Haeng) 등; 06651 서울시 서초구 사임당로 28 나이스빌딩 2층 율민국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(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, 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: AMORPHOUS FILM AND METHOD FOR FABRICATING NANO-STRUCTURED FILM COMPRISING NITROGEN

(54) 발명의 명칭 : 비정질막 및 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for fabricating a nano-structured film comprising nitrogen, the method comprising a step of forming a nano-structured film comprising nitrogen by sputtering an alloy target while injecting a reaction gas containing nitrogen gas (N₂) or nitrogen (N) into a sputtering apparatus, wherein the alloy target is formed by performing the steps of: first contraction of a plurality of amorphous alloys or nano-crystalline alloys comprising a metallic element having a glass-forming ability by pressing same while maintaining for a predetermined time period a temperature range between at least the glass transition temperature (T_g) of the amorphous alloys or nano-crystalline alloys and at most the crystallization initiation temperature (T_x); and secondary contraction of the plurality of amorphous alloys or nano-crystalline alloys by pressing same while maintaining for a predetermined time period a temperature range of 0.7-0.9 times of the melting temperature of the amorphous alloys or nano-crystalline alloys.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

AA ... Sintering temperature
BB ... Sintering time
CC ... Sintered body porosity
DD ... Region
EE ... Amorphous alloy superplastic deformation
FF ... Amorphous state in which porosity is at most 1%
GG ... Micro-crystalline state in which porosity is at most 0.1%
HH ... Grain growth and plastic deformation
II ... ΔT region
JJ ... Sintering region 0.7 < T_m < 0.9

WO 2016/068636 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, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N_2) 또는 질소원소(N)를 함유하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 금속 원소를 포함하는 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이 온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 1 차 수축하는 단계; 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 2 차 수축하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 형성된 결정질 합금으로 이루어진, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 비정질막 및 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 비정질막, 질소를 포함하는 나노구조막 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 비정질 합금의 열처리에 의하여 구현된 결정질 합금 타겟을 스퍼터링함으로써 형성된 비정질막, 질소를 포함하는 나노구조막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 각종 기계장치의 구동부품이나 습동부재 혹은 각종 공구류에서는 우수한 윤활특성을 필요로 하는 경우가 다수 발생한다. 이러한 윤활특성의 개선을 위해서 모재의 표면에 저마찰 특성을 가지는 박막을 형성하는 기술이 적용될 수 있다. 예를 들어, 자동차 엔진의 구동 중에 발생하는 각종 부품간의 마찰로 인하여 에너지의 소모가 발생될 수 있다. 이러한 구동부품간의 마찰을 저감시키게 될 경우 자동차 연료의 소모를 감소시킴에 따라 연비 향상의 효과를 가져 올 수 있다. 이러한 저마찰특성을 가지는 박막은 가혹한 마찰환경에서 견뎌야 하므로 저마찰 특성 이외에도 일정정도 이상의 경도와 모재에 대한 밀착력을 갖추어야 하며 산화분위기에 대한 높은 저항성이 요구된다. 이러한 저마찰 특성을 가지는 박막으로 고경도를 가지는 질화물이나 탄화물 계열의 세라믹 재료, 혹은 DLC(diamond like carbon) 등이 이용될 수 있으며, 물리증착법, 화학증착법, 플라즈마 용사코팅법 등에 의해 모재상에 도포될 수 있다. 그러나 종래의 세라믹 계열의 박막은 약 2000Hv 이상의 고경도를 나타내기는 하나 모재로 이용되는 강, 알루미늄, 마그네슘과 같은 금속소재와 탄성계수의 높은 차이를 나타낸다. 예를 들어 대부분의 고용점 세라믹재료의 탄성계수는 400 내지 700GPa임에 비해 알루미늄합금은 약 70GPa, 마그네슘합금은 약 45GPa, 강은 약 200GPa로서 불일치되는 정도가 매우 높으며, 이러한 차이로 인하여 내구성에 문제를 나타낼 수 있다. 또한 자동차용 엔진 등과 같은 중요한 구동부재에 적용하기에는 높은 마찰계수값을 나타낸다. 한편 DLC 막의 경우 경계윤활환경에서 마찰저감효과가 크지 않고, 준안정상으로서 마찰부의 고체간 접촉에 의해 온도상승을 동반하는 경계윤활환경 하에서 마모에 의한 흑연화(graphitization, $sp^3 \rightarrow sp^2$)가 진행되어 막의 심각한 마모가 발생할 수 있고, 윤활유내의 첨가된 마찰조정제(friction modifier), 예를 들어 유기몰리브덴 화합물(MoDTC, Molybdenum dialkylthiocarbamate) 등의 첨가제와 부합되지 않아 첨가제 효율을 떨어뜨리고, DLC막의 마모 마찰을 촉진하는 문제점이 발생될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 본 발명은 종래의 박막에 비해 마찰계수가 월등히 낮은 값을 나타내면서도 높은 경도와 밀착성을 가지는 저마찰 특성을 나타내는 질소를 포함하는 나노구조막 또는 고내식 특성의 비정질막 및 이의 제조방법의 제공을 여러 목적들 중의 하나로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [4] 본 발명의 일 관점에 의하면, 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N_2) 또는 질소원소(N)를 함유하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 1 차 수축하는 단계; 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 2 차 수축하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 형성된 결정질 합금으로 이루어진, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법을 제공한다.
- [5] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어질 수 있다.
- [6] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어질 수 있다.
- [7] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 제 1 차 수축하는 단계는 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금 사이의 기공률이 1% 이하로 제어되는 단계를 포함하고, 상기 제 2 차 수축하는 단계는 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금 사이의 기공률이 0.1% 이하로 제어되는 단계를 포함할 수 있다.
- [8] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 합금타겟을 이루는 상기 결정질 합금은 평균크기가 0.3 내지 2.5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가질 수 있다.
- [9] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말일 수 있다.
- [10] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본일 수 있다.

- [11] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재일 수 있다.
- [12] 본 발명의 다른 관점에 의하면 상술한 제조방법에 의하여 구현된 질소를 포함하는 나노구조막을 제공한다.
- [13] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 아르곤(Ar) 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않는 비정질막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이온도(Tg) 이상 결정화 개시온도(Tx) 이하의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 1 차 수축하는 단계; 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(Tm)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 2 차 수축하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 형성된 결정질 합금으로 이루어진, 비정질막의 제조방법을 제공한다.
- [14] 상기 비정질막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어질 수 있다. 이 경우, 형성된 상기 비정질막은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어진다.
- [15] 상기 비정질막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어질 수 있다. 이 경우, 형성된 상기 비정질막은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어진다.
- [16] 상기 비정질막의 제조방법에서, 상기 아르곤(Ar) 분위기는 소량의 질소를 더 함유할 수 있다. 이 경우, 상기 소량의 질소를 함유하는 상기 아르곤(Ar) 분위기는 질소의 유량과 아르곤의 유량의 비가 4:45 이하(0 초과)일 수 있다. 이러한 분위기에서 구현된 비정질막은 질소가 내부에 고용된 합금조직을 가지며, 금속색의 칼라(color)를 가질 수 있다.
- [17] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면 상술한 제조방법에 의하여 구현된 비정질막을 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 일부 실시예들을 따를 경우, 종래에 비해 월등하게 개선된 마찰특성을 나타내면서도 높은 경도와 밀착성을 가지는 나노구조 복합박막을 제조할 수 있다. 따라서 이러한 나노구조 복합박막을 마찰환경에 이용되는 각종 부재에 적용할 경우, 마찰에 의해 소모되는 에너지를 획기적으로 감소시킬 수 있으며 기계부품의 내구성 향상에도 크게 기여할 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명의 일부 다른 실시예들을 따를 경우, 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지며, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있는 비정질막을 제조할 수 있다.
- [20] 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 결정질 합금의 제조방법에서 비정질 합금 및/또는 나노결정질 합금에 대하여 열처리를 가하여 결정질 합금을 구현하는 개념을 도해하는 도면이다.
- [22] 도 2는 본 발명의 실시예들에서 개시된 조성을 가지는 결정질 합금에 대하여 비커스 압입자 시험결과를 관찰한 사진이다.
- [23] 도 3은 본 발명의 실시예들에서 개시된 조성을 가지는 결정질 합금에 대하여 미세조직을 관찰한 결과이다.
- [24] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 스퍼터링용 타겟의 스퍼터링 후 타겟 표면을 관찰한 사진들이다.
- [25] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 스퍼터링용 타겟을 이용하여 스퍼터링 공정으로 형성된 비정질 박막 및 질화물 박막에 대한 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- [26] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 스퍼터링용 타겟(실시예46, $Zr_{75.1}Al_4Co_{11}Cu_{9.9}$)을 이용하여 스퍼터링 공정으로 형성된 박막에 대한 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- [27] 도 8a 내지 도 8c 및 도 9a 내지 도 9d는 본 발명의 일부 실시예들을 따르는 나노구조 복합박막의 윤활 마찰 시험 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [29] 본 명세서에서 언급하는 막은 막의 두께에 따라 박막으로도 명명될 수 있다. 예를 들어, 질화물막은 경우에 따라서는 질화물 박막으로 명명될 수 있으며, 비정질막은 경우에 따라서는 비정질 박막으로 명명될 수도 있다.

- [30] 본 발명을 따르는 결정질 합금은 비정질 형성능(glass forming ability)을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 그 비정질합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도(T_x) 이상 용융온도(T_m) 미만의 온도범위에서 가열함으로써 구현할 수 있다. 이러한 비정질 합금의 경우에는 가열과정에서 결정화가 일어난 후 결정립 성장과정을 거치게 되며, 나노결정질 합금의 경우에는 나노결정립의 성장이 일어나게 된다. 이때 가열 조건은 결정질 합금의 결정립평균크기가 0.1 μ m 내지 5 μ m 범위, 엄격하게는 0.3 μ m 내지 2.5 μ m의 범위를 갖도록 제어될 수 있다.
- [31] 본 발명에서 결정화 개시온도란 비정질 상태에 있던 합금이 결정화가 시작되는 온도로써 특정한 합금조성에 따라 고유의 값을 갖는다. 따라서 나노결정질 합금의 결정화 개시온도는 상기 나노결정질 합금과 동일한 조성을 가지는 비정질 합금이 결정화가 되기 시작한 온도로 정의될 수 있다. 상기 비정질 합금은 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 실질적으로 특정한 결정구조를 가지지 않으며 X-선 회절패턴이 특정한 브래그각도에서 뚜렷한 결정 피크(sharp peak)를 보이지 않고 넓은 각도 범위에서 브로드 피크(broad peak)가 관찰되는 상을 가진 금속합금체를 의미할 수 있다. 또한 상기 나노결정질 합금은 결정립의 평균크기가 100nm 미만인 금속합금체를 의미할 수 있다.
- [32] 본 발명을 따르는 비정질 형성능을 가지는 합금은, 예를 들어, 3원소 이상의 다성분으로 구성되며, 주 원소간의 원자반경의 차이가 12%이상으로 크고, 주 원소간의 혼합열(heat of mixing)이 음의 값을 갖는 특징을 가질 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예를 따르는 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 합금은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어질 수 있다.
- [34] 본 발명의 다른 실시예를 따르는 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 합금은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어질 수 있다.
- [35] 이러한 본 발명을 따르는 결정질 합금은 동일조성의 비정질 합금에 비해 매우 우수한 열적 안정성을 가진다. 즉, 비정질 합금의 경우 열적 불안정성으로 인해 외부에서 전달된 열에너지에 의해 국부적으로 부분 결정화가 일어나면서 나노결정질이 국부적으로 형성된다. 이러한 국부적인 결정화는 비정질 합금의 구조완화 현상에 의해 취약해지며 파괴인성이 감소하게 된다.
- [36] 그러나 본 발명을 따르는 결정질 합금과 같이 비정질 합금 또는 나노결정질 합금으로부터 결정화 및/또는 결정립성장을 통해 그 결정립 크기가 제어된 합금은 외부에서 열이 가해지더라도 미세조직의 큰 변화를 보이지 않으며, 따라서 종래의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금이 가지는 열적, 기계적 불안전성에 기인한 파괴가 나타나지 않는다.

- [37] 이러한 본 발명의 실시예들을 따르는 결정질 합금은 열적 안정성이 필요한 분야에 성공적으로 적용될 수 있으며, 일 예로서 스퍼터링용 타겟에 적용될 수 있다.
- [38] 스퍼터링을 통해 비정질 박막 또는 나노구조 복합박막을 형성하기 위하여 비정질 형성능을 가진 복수의 금속원소로 이루어진 비정질 합금타겟이 이용될 수 있다. 스퍼터링 타겟의 경우 공정 중에 플라즈마로부터 가속되는 이온이 계속 충돌하게 되며, 이로 인해 스퍼터링 타겟은 공정 중에 필연적으로 온도가 상승하게 된다. 스퍼터링 타겟이 비정질로 이루어진 경우, 스퍼터링 과정 중에 온도상승에 따른 타겟 표면에서의 국부적 결정화가 진행될 수 있으며, 이러한 국부적 결정화는 타겟의 취성을 증가시켜 스퍼터링 공정 중에 타겟이 쉽게 파괴되는 결과를 초래할 수 있다.
- [39] 또한 주조법에 의해 제조된 스퍼터링 타겟에서는 i) 합금계의 평형응고조직이 취성이 강한 금속간 화합물로 구성되어 있어 매우 취약하며, ii) 구성상의 결정립크기가 매우 크기 때문에 스퍼터링시 조성의 불균일성이 크다는 문제점을 가진다.
- [40] 반면, 본 발명에 의한 결정질 합금은 열처리에 의해 제어된 특정한 크기범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지므로 열적/기계적 안정성이 크게 향상되어 스퍼터링 중에 발생하는 타겟의 온도상승에도 국부적인 조직의 변화가 나타나지 않으며, 따라서 상술한 것과 같은 기계적 불안정성이 나타나지 않는다. 따라서 본 발명의 결정질 합금타겟의 경우에는 스퍼터링을 이용하여 비정질 박막 또는 나노구조 복합박막을 안정적으로 형성하는데 이용될 수 있다.
- [41] 이하에서는 본 발명의 결정질 합금을 이용하여 스퍼터링용 합금타겟을 제조하는 방법에 대해 예시적으로 설명한다.
- [42] 본 발명의 결정질 합금을 이용한 스퍼터링용 합금은 상술한 비정질 합금 또는 나노결정질 합금이 실제 사용되는 스퍼터링 타겟과 유사한 크기 및 형상으로 주조된 것일 수 있으며, 이렇게 주조된 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 열처리 즉, 어닐링(annealing)을 통해 결정화 내지는 결정립을 성장시킴으로써 결정질 합금타겟을 제조할 수 있다.
- [43] 또 다른 방법으로는 상술한 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 복수개로 준비하고, 이러한 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 열가압하여 서로 결합시킴으로써 스퍼터링 타겟을 제조할 수 있다. 상기 열가압을 수행하는 동안 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 소성변형이 일어날 수 있다. 이때 상기 어닐링처리 또는 열가압은 비정질 합금의 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도에서 1차 소결이 진행되고, 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 2차 소결 및 결정립성장이 수행된다. 결정화 개시온도는 특정 조성을 가지는 합금이 비정질 상태에서 결정질 상태로 상전이가 시작되는 온도로서 정의된다.

- [44] 복수개로 준비되는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 예를 들어, 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말일 수 있다. 이러한 합금분말들의 응집체를 소결금형에서 가압소결하여 결합시킴으로써 실제 타겟과 근사한 형상과 크기로 제조할 수 있다. 이 경우 가압소결은 비정질 합금의 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도에서 1차 소결이 진행되고, 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 2차 소결 및 결정립성장이 수행된다. 가열하는 과정 중에 비정질 합금분말의 응집체 또는 나노결정질 합금분말의 응집체는 서로 확산에 의해 결합되면서 결정화 및/또는 결정립성장이 일어나게 된다. 이때 결정화 또는 결정립성장은 결정립의 크기가 특정한 범위를 갖게 되도록 시간 및/또는 온도 등이 제어된다. 따라서 최종적으로 결정화 또는 결정립 성장된 합금은 상기 합금의 결정립 크기가 $5\mu m$ 이하, 예를 들어 $0.1\mu m$ 내지 $5\mu m$ 범위, 엄격하게는 $0.3\mu m$ 내지 $2.5\mu m$ 범위를 가질 수 있다.
- [45] 이때 상기 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말은 어토마이징법(atomizing)에 의해 제조된 것일 수 있다. 구체적으로 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하고 상기 용탕을 분출시키면서 아르곤 가스 등과 같은 불활성 가스를 상기 분출된 용탕에 분무함으로써 상기 용탕을 급냉시켜 합금분말을 형성하게 된다. 다른 예로서 복수개로 준비되는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 포일 형태의 비정질 합금리본 및/또는 나노결정질 합금리본 일 수 있다. 이러한 리본들을 복수개로 적층한 후 합금리본이 가지는 조성에서의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 열가압함으로써 타겟을 형성할 수 있다. 이 경우 가압처리 과정 중에 비정질 합금리본 적층체 및/또는 나노결정질 합금리본 적층체는 리본간의 상호확산에 의한 결합이 진행되면서 결정화 및/또는 결정립성장이 일어나게 된다. 한편 이러한 과정에서 적층된 합금리본 간의 적층계면은 상호확산에 의해 소멸될 수 있다.
- [46] 이때 상기 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본은 멜트스피닝(melt spinning)과 같은 급속응고법(rapid solidification process)에 의해 제조된 것일 수 있다. 구체적으로 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하고 상기 용탕을 고속으로 회전하는 롤 표면에 투입하여 급속응고시킴으로써 리본형상의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 제조할 수 있다.
- [47] 또 다른 예로서, 복수개로 준비되는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재일 수 있다. 이때 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재는 봉상 또는 판상을 가질 수 있다. 이 경우 열가압처리 과정 중에 복수의 비정질 합금주조재가 적층된 적층체 또는 나노결정질 합금주조재가 적층된 적층체는 개별 합금주조재간의 상호확산에 의한 결합이 진행되면서, 결정화 및/또는 결정립성장이 일어나게 된다. 이때

합금주조재간의 계면은 상호확산에 의해 소멸될 수 있다. 이때 상기 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재는 높은 냉각능을 갖는 구리 등과 같은 금형에 상기 금형 내부와 외부와의 압력차를 이용하여 상기 금형의 내부에 상기 용탕을 주입하는 흡입법 또는 가압법을 이용하여 제조된 것일 수 있다. 예를 들어 구리금형주조법에 의할 시 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하고, 상기 용탕을 가압 또는 흡입시켜 노즐을 통해 고속으로 구리금형에 주입하여 급속응고시킴으로써 일정형상의 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재를 제조할 수 있다.

[48] 합금리본 혹은 합금주조재의 경우에도 합금분말에서와 마찬가지로 최종적으로 결정화된 합금은 상기 합금의 결정립 크기가 위에서 기술한 범위가 되도록 조절된다.

[49] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실시예를 제공한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실시예들에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[50]

[51] 열처리 방법

[52] 도 1은 본 발명의 실시예에들에 따른 결정질 합금의 제조방법에서 비정질 합금 및/또는 나노결정질 합금에 대하여 열처리를 가하여 결정질 합금을 구현하는 개념을 도해하는 도면이다. 먼저, 도 1을 참조하면, 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 소결 및/또는 열처리 과정은 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 복수개로 준비하는 단계; 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위(즉, 과냉각액상영역(ΔT)의 온도범위)에서 소정의 압력 하에서, 예를 들어, 수십 MPa 내지 수백 MPa의 압력 하에서, 소정의 시간 동안 유지하는 제 1 열처리 단계(①구역); 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 압력 하에서, 예를 들어, 수십 MPa 내지 수백 MPa의 압력 하에서, 소정의 시간 동안 유지하는 제 2 열처리 단계(④구역);를 포함한다.

[53] 제 1 열처리 단계(①구역)는, 예를 들면, 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위에서 일정한 온도로 유지되면서 수행될 수 있다. 다른 예를 들면, 제 1 열처리 단계(①구역)는 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위에서 가변적인 온도로 수행될 수 있다.

[54] 제 2 열처리 단계(④구역), 예를 들면, 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 일정한 온도로 유지되면서 수행될 수 있다. 다른 예를 들면, 제 2 열처리 단계(④구역)는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 가변적인 온도로 수행될 수 있다.

- [55] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 종래기술에서와 같이 600 MPa과 같은 매우 높은 압력 하에서 소결 및/또는 열처리를 하지 않고, 수십 MPa 내지 수백 MPa의 압력 하에서, 예를 들어, 20 MPa의 압력 하에서 소결 및/열처리를 진행할 수 있으므로, 고압의 장비를 사용하지 않아도 되는 유리한 효과를 가진다. 본 발명자는, 상기 제 1 열처리 단계 및/또는 상기 제 2 열처리 단계가 10 MPa 내지 50MPa의 범위를 가지는 압력 하에서 수행되어도 소결 및/또는 열처리가 가능함을 확인하였다.
- [56] 상기 제 1 열처리 단계(①구역)는 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금 사이의 기공률이 1% 이하로 제어되는 단계를 포함한다.
- [57] 상기 제 2 열처리 단계(④구역)는 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금 사이의 기공률이 0.1% 이하로 제어되면서 복수개의 비정질체간 적층계면은 상호확산에 의해 소멸되는 단계를 포함하며, 나아가, 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금이 결정립 평균크기가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 범위에 있도록 결정화되는 단계를 포함한다.
- [58] 한편, 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 소결 및/또는 열처리 과정은 상기 제 1 열처리 단계와 상기 제 2 열처리 단계 사이에 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 승온시키는 단계(②구역, ③구역);를 더 포함한다. 제 1 승온 단계(②구역)는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도(T_x) 직상의 온도 범위에서 수행되는 단계를 포함하며, 제 2 승온 단계(③구역)는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.6 배 이하의 온도 범위에서 수행되는 단계를 포함한다.
- [59] 요약하면, 상술한 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 소결 및/또는 열처리 과정은 ΔT 구간에서의 1차 수축과 $0.7 T_m$ 이상 $0.9 T_m$ 이하(T_m 은 비정질합금의 용융온도)의 온도 구간에서의 2차 수축의 두 단계를 거치도록 구성될 수 있다. 1차 수축에 의하여 소결체의 기공율은 1% 이하인 비정질 상태가 구현되며, 2차 수축에 의하여 소결체의 기공율은 0.1% 이하인 결정질 상태가 구현된다. 이러한 다단계의 소결 및/또는 열처리 공정은 상술한 비정질 포일 뿐만 아니라 모든 임의의 형태를 가지는 비정질 고체(비정질 분말, 나노결정화 분말, 비정질 로드, 비정질 포일)에 대하여 적용할 수 있다.
- [60] 제 1 열처리 단계(①구역)를 거치면서 복수의 비정질 합금들은 초소성 구간에서 소결되어 99% 이상의 소결밀도를 구현할 수 있다. 다만, 포일 또는 분말 입자간의 상호확산에 의한 결합력은 떨어지는 문제점을 가질 수 있다. 일반적으로 비정질 분말을 이용하여 초소성 구간에서의 소결 및 결합력을 확보하기 위해서는 700 MPa 이상의 고하중이 필요하게 되어 제조비용이 크게 상승하는 단점이 있다. 본 발명자들은 제 1 열처리 단계(①구역)와 제 2 열처리 단계(④구역)의 2단계 열처리 공정을 도입함으로써 비정질 합금의 초소성 및 결정화 거동을 통한 결정립 제어기술을 확보하여 고인성 및 고내열성을 가지는 결정질 합금제조방법을 제공한다. 한편, 열처리 과정의 중간 단계인 제 1 승온

단계(㉔구역) 및 제 2 승온 단계(㉕구역)를 거친 합금에서는 크랙이 발생하였으며, 이는 분말이나 포일 형태의 복수의 비정질 합금들 간의 상호확산에 의한 결합력이 아직 낮기 때문인 것으로 이해된다.

- [61] 본 발명에 의하면 상대적으로 낮은 비용으로 비정질 합금을 열처리 하거나, 복수개의 비정질 합금을 소결/접합과 동시에 열처리 할 수 있으며, 열적/기계적 안정성이 크게 향상된 결정질 합금을 구현할 수 있다.

[62]

[63] 결정질 타겟 합금 조성

- [64] 한편, 본 발명자는 상술한 열처리 방법에 의하여 스퍼터링용 타겟을 구현할 수 있는 합금의 조성 범위를 제안한다.

- [65] 표 1 및 표 2는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 스퍼터링용 타겟의 조성과 비정질 형성능, 평균결정립 크기, 유리전이온도(T_g) 및 결정화 개시온도(T_x)를 나타낸다.

[66] [표1]

실시 예	조성	형성능	결정립크기(μm)	T _g (°C)	T _x (°C)
실시 예 1	Zr _{58.9} Ni ₇ Co ₉ Cu _{25.1}	0.5	0.58	391.88	416.22
실시 예 2	Zr _{61.8} Ni ₆ Co _{7.5} Cu _{24.7}	0.5	0.54	380.82	403.19
실시 예 3	Zr _{61.8} Co _{7.5} Fe ₆ Cu _{24.7}	0.5↓	0.72	386.66	409.98
실시 예 4	Zr _{62.4} Ni ₆ Co _{8.75} Cu _{22.85}	0.5	0.88	379.24	401.15
실시 예 5	Zr _{62.8} Ni ₄ Co ₅ Fe ₄ Cu _{24.2}	0.5	0.77	363.97	406.4
실시 예 6	Zr _{62.9} Ni ₆ Co _{10.5} Cu _{20.6}	0.5	0.64	345.52	395.07
실시 예 7	Zr _{64.5} Ni ₅ Co ₅ Fe ₅ Cu _{20.5}	0.5	0.88	380.22	402.23
실시 예 8	Zr ₆₅ Ni ₅ Co ₅ Fe ₅ Cu ₂₀	0.5	2.03	373.5	399.39
실시 예 9	Zr _{65.9} Ni ₃ Co ₁₀ Cu _{21.1}	1	0.69	367.22	389.73
실시 예 10	Zr _{67.5} Ni ₅ Co ₄ Fe ₅ Cu _{18.5}	0.5↓	0.75	356.79	392.29
실시 예 11	Zr _{68.5} Co ₅ Fe ₅ Cu _{21.5}	0.5	0.79	329.05	387.87
실시 예 12	Zr _{69.2} Co _{7.5} Fe ₃ Cu _{20.3}	0.5	0.77	352.07	384.73
실시 예 13	Zr _{69.6} Ni ₄ Co ₁₆ Cu _{10.4}	0.5↓	0.68	344.25	384.85
실시 예 14	Zr _{69.86} Co ₁₂ Cu _{18.14}	0.5↓	0.54	360.12	377.34
실시 예 15	Zr _{70.1} Ni ₁ Co ₁₀ Cu _{18.9}	1	0.55	352.04	377.9
실시 예 16	Zr _{70.2} Ni ₁ Co ₁₁ Cu _{17.8}	0.5	2.13	349.29	377.67
실시 예 17	Zr _{70.4} Ni ₃ Co ₆ Cu _{20.6}	1	0.96	349.76	383.62
실시 예 18	Zr _{70.9} Ni ₃ Co ₄ Cu _{22.1}	0.5	0.87	338.74	366.44
실시 예 19	Zr _{71.1} Ni ₃ Co ₃ Cu _{22.9}	0.5	0.85	338.41	347.78
실시 예 20	Zr _{71.3} Co ₇ Fe _{2.4} Cu _{19.3}	0.5↓	0.77	342.57	379.88
실시 예 21	Zr _{71.7} Co ₇ Fe ₅ Cu _{16.3}	0.5↓	0.72	339.63	379.66
실시 예 22	Zr _{73.2} Co ₁₁ Cu _{15.8}	0.5	0.58	356.8	379.4
실시 예 23	Zr _{73.6} Ni ₂ Co ₃ Cu _{21.4}	0.5↓	0.74	335.35	359.94
실시 예 24	Zr _{73.75} Co _{4.8} Cu _{21.45}	0.5	0.77	351.51	374.51
실시 예 25	Zr _{74.05} Ni ₂ Co _{4.8} Cu _{19.15}	0.5	0.63	331.9	348.54
실시 예 26	Zr _{74.8} Ni ₆ Co _{5.4} Cu _{13.8}	0.5	0.88	341.54	364.89
실시 예 27	Zr _{75.7} Ni ₆ Co _{8.6} Cu _{9.7}	0.5	0.83	335.77	349.06
실시 예 28	Zr _{76.35} Ni ₆ Co _{10.75} Cu _{6.9}	0.5↓	0.74	344.41	398.41

실시예29	$\text{Zr}_{77.1}\text{Ni}_3\text{Co}_{15.1}\text{Cu}_{4.8}$	0.5↓	0.77	348.51	394.21
-------	--	------	------	--------	--------

[67]

[68] [표2]

실시예	조성	형성능	결정립크기(μm)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$
실시예30	$\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Co}_{26}\text{Cu}_4$	0.5	1.21	425.42	449.97
실시예31	$\text{Zr}_{62.5}\text{Al}_8\text{Co}_{23}\text{Ni}_4\text{Cu}_{2.5}$	0.5	0.99	426.53	448.17
실시예32	$\text{Zr}_{69.9}\text{Al}_3\text{Co}_5\text{Fe}_3\text{Cu}_{19.1}$	0.5	0.62	360.07	397.84
실시예33	$\text{Zr}_{70}\text{Al}_9\text{Co}_{11}\text{Cu}_{10}$	1	0.48	376.4	415.75
실시예34	$\text{Zr}_{70.2}\text{Al}_2\text{Ni}_6\text{Cu}_{11.8}$	1	0.84	354.68	390.67
실시예35	$\text{Zr}_{70.3}\text{Al}_8\text{Co}_{10}\text{Cu}_{11.7}$	0.5	0.51	372.11	411.21
실시예36	$\text{Zr}_{70.6}\text{Al}_8\text{Co}_{11}\text{Cu}_{10.4}$	1	0.56	340.95	409.76
실시예37	$\text{Zr}_{70.9}\text{Al}_3\text{Co}_7\text{Fe}_2\text{Cu}_{17.1}$	0.5	0.72	357.05	393.4
실시예38	$\text{Zr}_{71}\text{Al}_3\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Cu}_{16}$	0.5	0.69	341.79	392.97
실시예39	$\text{Zr}_{71.8}\text{Al}_3\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{15.2}$	0.5	0.66	360.93	393.05
실시예40	$\text{Zr}_{71.8}\text{Al}_8\text{Co}_{15.2}\text{Cu}_5$	0.5	0.57	382.52	408.6
실시예41	$\text{Zr}_{72.8}\text{Al}_5\text{Co}_9\text{Ni}_6\text{Cu}_{7.2}$	0.5	0.52	349.9	393.3
실시예42	$\text{Zr}_{73.6}\text{Al}_5\text{Co}_{15}\text{Cu}_{6.4}$	0.5	0.52	338.81	392.69
실시예43	$\text{Zr}_{73.7}\text{Al}_3\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{15.3}$	0.5	0.69	348.96	372.88
실시예44	$\text{Zr}_{73.7}\text{Al}_{10}\text{Co}_{8.5}\text{Cu}_{7.80}$	0.5	0.51	377.23	391.26
실시예45	$\text{Zr}_{74.3}\text{Al}_4\text{Co}_{15.5}\text{Cu}_{6.2}$	0.5	0.48	341.65	389.37
실시예46	$\text{Zr}_{75.1}\text{Al}_4\text{Co}_{11}\text{Cu}_{9.9}$	0.5	1.32	357.75	374.46

[69] 표 1을 참조하면, 본 발명의 일부 실시예들(실시예1 내지 실시예29)에 따른 스퍼터링용 타겟의 조성은, Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어진다. 상기 조성에 의하면 본 발명의 일부 실시예들(실시예1 내지 실시예29)에 따른 스퍼터링용 타겟의 조성은 알루미늄(Al)을 함유하지 않는다.

[70] 표 2를 참조하면, 본 발명의 일부 실시예들(실시예30 내지 실시예46)에 따른 스퍼터링용 타겟의 조성은, Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어진다.

- [71] 비정질 형성능이란 특정조성의 합금이 어느 정도의 냉각속도까지 용이하게 비정질화가 될 수 있는지를 나타내는 상대적인 척도를 의미한다. 일반적으로 주조를 통해 비정질 합금을 형성하기 위해서는 일정 수준 이상의 높은 냉각속도를 필요로 하며, 응고속도가 상대적으로 느린 주조방법(예를 들어 구리금형주조법)으로 사용할 경우 비정질 형성 조성범위가 줄어들게 되는 반면, 회전하는 구리 롤에 용융합금을 떨어뜨려 리본이나 선재로 응고시키는 멜트스피닝(melt spinning)과 같은 급속응고법은 $10^4 \text{ K/sec} \sim 10^6 \text{ K/sec}$ 이상의 극대화된 냉각속도를 얻을 수 있어서 비정질을 형성할 수 있는 조성범위가 확대되게 된다. 따라서 특정조성이 얼마정도의 비정질 형성능을 갖고 있는지에 대한 평가는 일반적으로 주어진 급속냉각공정의 냉각속도에 따라 상대적인 값을 나타내는 특징을 가진다.
- [72] 이러한 비정질 형성능은 합금조성과 냉각속도에 의존적이며, 일반적으로 냉각속도는 주조 두께에 역비례($[\text{냉각속도}] \propto [\text{주조두께}]^{-2}$)하기 때문에 주조시 비정질을 얻을 수 있는 주조제의 임계두께를 평가함으로써 비정질 형성능을 상대적으로 정량화 할 수 있다. 예를 들어, 구리금형주조법에 의할 시, 비정질구조를 얻을 수 있는 주조제의 임계주조두께(봉상인 경우에는 지름)로 표시할 수 있다. 다른 예로서 멜트스피닝에 의해 리본 형성시, 비정질이 형성되는 리본의 임계두께로 표시할 수 있다.
- [73] 본 발명에 있어서, 비정질 형성능을 가지는 합금의 의미는 상기 합금의 용탕을 $10^4 \text{ K/sec} \sim 10^6 \text{ K/sec}$ 범위의 냉각속도로 주조시 $20 \mu\text{m}$ 내지 $100 \mu\text{m}$ 범위에 주조두께로 비정질리본을 얻을 수 있는 합금을 의미한다.
- [74] 표 1 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 일부 실시예들(실시예1 내지 실시예46)에 따른 스퍼터링용 타겟을 이루는 합금은 비정질 형성능을 가진다. 표 1 및 표 2에 나타난 비정질 형성능의 단위는 mm 이다. 예를 들어, 실시예3에 따른 조성을 가지는 합금의 비정질 형성능은 0.5 mm 미만이고, 실시예30에 따른 조성을 가지는 합금의 비정질 형성능은 0.5 mm 이다.
- [75] 표 1 및 표 2를 참조하면, 발명의 일부 실시예들에 따른 스퍼터링용 타겟을 이루는 합금은 상기 합금의 결정립 크기가 $5 \mu\text{m}$ 이하, 예를 들어 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$ 범위, 엄격하게는 $0.3 \mu\text{m}$ 내지 $2.5 \mu\text{m}$ 범위를 가질 수 있다.
- [76] 도 2는 표 1 및 표 2에 따른 본 발명의 실시예들에서 개시된 조성을 가지는 결정질 합금에 대하여 비커스 압입자시험 결과를 관찰한 사진이고, 도 3은 표 1 및 표 2에 따른 본 발명의 실시예들에서 개시된 조성을 가지는 결정질 합금에 대하여 미세조직을 관찰한 결과이다.
- [77] 도 2 및 도 3을 참조하면, 표 1 및 표 2에 따른 본 발명의 실시예들에서 개시된 조성을 가지는 결정질 합금에 대하여 크랙발생 테스트시 크랙발생이 관찰되지 않았음을 확인하였고, 전자현미경으로 미세조직을 관찰한 결과 $1 \mu\text{m}$ 이하의 결정립이 균일하게 분포하는 결정질 조직을 가지는 것을 확인하였다.
- [78] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 스퍼터링용 타겟의 스퍼터링

후 타겟 표면을 관찰한 사진들이다. 도 4a 및 도 4b에 도시된 (a)는 표 1의 실시예27의 조성을 가지는 스퍼터링 타겟을 관찰한 사진이고, (b)는 표 2의 실시예46의 조성을 가지는 스퍼터링 타겟을 관찰한 사진이고, (c)는 표 1의 실시예8의 조성을 가지는 스퍼터링 타겟을 관찰한 사진이다.

- [79] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 비정질 합금분말을 도 1에 도시된 열처리 방법으로 소결하여 제조한 결정질 합금타겟을 실제 스퍼터링 장치에 장착하고 300W DC 플라즈마 전원을 인가하여 스퍼터링을 수행한 이후에도 매우 매끈한 표면을 가지고 있음을 알 수 있으며, 스퍼터링 전후로 합금조직의 큰 변화는 관찰되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 본 발명의 실시예를 따르는 결정질 합금타겟은 스퍼터링 중에 발생하는 온도증가에도 합금조직의 변화가 나타나지 않는 우수한 열적/기계적 안정성을 보임을 알 수 있다.

[80]

[81]

[82] 합금 타겟으로부터 형성된 스퍼터링 박막

- [83] 본 발명의 기술적 사상에 의한 스퍼터링용 합금 타겟을 이용하여 스퍼터링 공정으로 형성된 질화물막은, 이하에서, 질소를 포함하는 나노구조막, 나노 질화막으로 언급되거나 또는 나노구조 복합박막으로 언급될 수 있다. 또한, 본 발명의 기술적 사상에 의한 스퍼터링용 합금 타겟을 이용하여 스퍼터링 공정으로 형성된 비정질막은, 이하에서, 비정질 합금막으로 언급될 수 있다.

- [84] 상기 합금 타겟을 이용한 반응성 스퍼터링으로 모재 상에 박막을 형성하는 경우, 상기 박막은 나노구조 복합박막을 가질 수 있다. 예를 들어 반응성 가스로서 질소가스(N_2) 또는 질소(N)를 포함하는 가스, 예를 들어 NH_3 와 같은 가스를 스퍼터링 챔버 내부로 도입하면서 스퍼터링을 수행하는 경우 합금 내에서 질소와 반응성이 높은 Zr은 질소와 반응하여 Zr 질화물을 형성할 수 있다. 그 외의 원소들은 Zr 질화물에 고용되거나 금속상으로 존재할 수 있다.

- [85] 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 나노구조 복합박막은 5nm 내지 30nm의 범위, 엄격하게는 5nm 내지 10nm 범위의 결정립 크기에 해당하는 미세한 결정립을 가지며 금속의 질화물상과 하나 이상의 금속상이 서로 혼합되어 있는 구조를 가지는 박막을 지칭할 수 있다. 이때 상기 금속의 질화물상은 질화물의 구성원소로서, 예를 들어, Zr을 포함할 수 있다. 이때 상기 나노구조 복합박막은 Zr 질화물의 결정구조를 나타내며, 다른 금속원소들은 질화물의 형태로 Zr 질화물에 고용될 수 있다. 이때 Zr 질화물은 ZrN 또는 Zr_2N 을 포함한다. 한편 상기 금속상은 질화물을 구성하는 금속원소에 비해 질화물 형성능력이 더 낮은 금속원소를 포함할 수 있는 바, 예를 들어, Co을 포함할 수 있다.

- [86] 나노구조 복합박막에서 금속의 질화물상은 수 내지 수십 나노미터 크기 수준의 결정립으로 이루어진 나노 결정질 구조를 갖는다. 이에 비해 금속상은 이러한 나노 결정립계에 미량 분포될 수 있다. 예를 들어 금속상은 수개의 원자 단위로 분포하며 특별한 결정구조를 이루지 못한 형태로 존재할 수 있다. 다만 이러한

금속상은 특정 영역에 집중적으로 분포하는 것이 아니라 박막 전체에 균일하게 분포하게 된다.

- [87] 한편, 본 발명의 실시예들에 따른 합금 타겟을 이용한 비반응성 스퍼터링으로 모재 상에 박막을 형성하는 경우, 상기 박막은 비정질 합금막일 수 있다. 여기서 비반응성 스퍼터링은 스퍼터링 장치 내부로 의도적으로 합금 타겟을 구성하는 물질과 반응성이 있는 가스를 도입하지 않고 불활성 가스, 예를 들어 아르곤과 같은 가스만으로 스퍼터링을 수행하는 스퍼터링을 의미한다. 본 발명의 실시예들에 따른 합금 타겟은 비정질 형성능을 가지고 있으며, 따라서 스퍼터링과 같이 높은 냉각속도로 고상이 형성되는 프로세스에서는 비정질 합금 조직을 나타낼 수 있다. 이때 성막된 비정질 합금막은 스퍼터링에 이용된 합금 타겟의 조성과 근사한 조성을 가질 수 있다. 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 비정질 합금은 실질적으로 특정한 결정구조를 가지지 않으며 X-선 회절패턴이 특정한 브래그각도에서 뚜렷한 결정 피크(sharp peak)를 보이지 않고 넓은 각도 범위에서 브로드 피크(broad peak)가 관찰되는 상을 가진 금속합금체를 의미할 수 있다.
- [88] 한편, 본 발명자는 비반응성 스퍼터링 공정의 아르곤 분위기에 질소가 소량 함유되어도(예를 들어, Ar:45sccm, N₂:4sccm), 비정질 합금막이 형성될 수 있음을 실험으로 확인하였다. 질소가 소량인 경우에는 결정질 ZrN이 생성되지 않고 질소가 비정질 합금막 내에 고용되어 있는 것으로 판단된다. 소량의 질소를 함유하는 아르곤 분위기에서 스퍼터링함으로써 형성된 상기 비정질막은 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지므로, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있다.
- [89] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 스퍼터링 박막에 대한 구체적인 실험결과를 제공한다.
- [90] 표 3은 본 발명의 실시예들에 의한 스퍼터링용 합금 타겟으로부터 형성된 비정질막의 특성을 평가한 결과를 나타낸다.

[91] [표3]

타겟 구분	타겟 합금조성	스퍼터링조건	경도(GPa))	탄성률(GPa)
실시예27	$\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$	840W-300min, Ar : : 50sccm	5.08	90.70
실시예46	$\text{Zr}_{75.1}\text{Al}_4\text{Co}_{11}\text{Cu}_{9.9}$	840W-30min, Ar : 50sccm	7.02	134.9
실시예16	$\text{Zr}_{70.2}\text{Ni}_1\text{Co}_{11}\text{Cu}_{17.8}$	840W-30min, Ar : 50sccm	6.15	108.47
실시예8	$\text{Zr}_{65}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}$	840W-30min, Ar : 50sccm	6.52	110.73

[92] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 스퍼터링용 타겟(표 3 참조)을 이용하여 스퍼터링 공정으로 형성된 박막에 대한 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

[93] 도 5를 참조하면, 표 3에 나타난 스퍼터링 조건으로 구현한 스퍼터링 박막은 X선 회절패턴이 특정한 브래그각도에서 뚜렷한 결정 피크(sharp peak)를 보이지 않고 넓은 각도 범위에서 브로드 피크(broad peak)가 관찰되는 상을 가지는 비정질 박막임을 확인할 수 있다.

[94] 예를 들어, 실시예8에 따른 결정질 합금타겟($\text{Zr}_{65}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}$)을 스퍼터링 장치에 장착하고 50sccm 아르곤을 공급하면서 840W DC 플라즈마 전원을 인가하여 비반응성 스퍼터링을 30분간 수행한 결과, 6.52GPa의 경도를 가지는 비정질 박막이 구현되었다.

[95] 도 6은 표 3의 실시예27에 따른 스퍼터링용 합금 타겟을 이용하여 다양한 조건 하에서 형성된 박막의 X선 회절분석 결과이다. 구체적으로, 도 6의 (a)는 상기 타겟에 대하여 오직 아르곤 가스의 분위기 하에서 스퍼터링 공정을 수행하여 형성한 박막을 분석한 결과이며, 도 6의 (b) 내지 (e)는 상기 타겟에 대하여 45sccm의 유량을 가지는 아르곤 가스 및 질소가스 유량을 증가시키면서 스퍼터링 공정을 수행하여 형성한 박막을 분석한 결과이다.

[96] 도 6의 (a)를 참조하면, 비반응성 스퍼터링 공정의 아르곤 분위기에서는 비정질 합금막이 형성될 수 있음을 확인할 수 있으며, 도 6의 (b) 및 (c)를 참조하면, 비반응성 스퍼터링 공정의 아르곤 분위기에 질소가 소량 함유되어도(예를 들어, 도 6의 (b)는 Ar:45sccm, N₂:2sccm 분위기에서 스퍼터링을 수행하였으며, 도 6의 (c)는 Ar:45sccm, N₂:4sccm 분위기에서 스퍼터링을 수행함), 비정질 합금막이 형성될 수 있음을 확인하였다. 질소가 소량인 경우에는 결정질은 ZrN이 생성되지 않고 질소가 비정질 합금막 내에 고용되어 있는 것으로 판단된다. 소량의 질소를 함유하는 아르곤 분위기에서 스퍼터링함으로써 형성된 상기

비정질막은 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지므로, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있다. 반면 질소함유량이 6sccm 이상인 도 6의 (d) 및 (e)의 경우 ZrN 상이 관찰되어 질화물 박막이 형성됨을 확인하였다. 본 발명자는, 예를 들어, 질소의 유량과 아르곤의 유량의 비가 4:45 이하(0 초과)인 분위기에서 스퍼터링 공정을 수행한 경우, 상술한 바와 같이, 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지므로, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있는 비정질막을 구현할 수 있음을 확인하였다.

- [97] 상술한 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있는 비정질막은, 전자부품 외장재 또는 자동차 스마트 크루즈용 센서 외장재 등에 적용될 수 있다. 예를 들어, 휴대폰의 외장재의 경우, 기존 플라스틱 재질 커버에 상술한 비정질막을 코팅함으로써 전자제품 외장재에서 요구되는 내부식특성 및 전자기적 특성을 만족하면서도 금속외관을 구현할 수 있다.

- [98] [표4]

Element	Wt%	At%
ZrL	69.65	59.96
AlK	00.56	01.63
CoK	16.42	21.88
CuK	13.37	16.53

- [99] 표 4는 표 3에 나타난 실시예46의 스퍼터링 타겟을 이용하여 스퍼터링 공정으로 구현된 비정질 박막에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다. 이에 의하면, 본 발명의 실시예에 따른 타겟을 이용할 경우, 다성분의 스퍼터링율(sputtering yield) 차이에 기인한 타겟조성과 박막조성간의 조성 편차는 상대적으로 근소함을 확인할 수 있다.

- [100] 표 5는 본 발명의 실시예들에 의한 스퍼터링용 합금 타겟으로부터 형성된 나노질화막의 특성을 평가한 결과를 나타낸다. 표 4에 나타난 동일한 스퍼터링용 합금 타겟을 이용하였지만 스퍼터링 조건에 따라서 비정질막이 아닌 나노질화막이 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.

[101] [표5]

타겟 구분	타겟 합금조성	스퍼터링 조건	경도(GPa)	탄성률(GPa)
실시예27	$\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$	840W-45min, Ar:N ₂ =45:6	25.81	277.61
실시예27	$\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$	1520W-60min, Ar:N ₂ =6:6	31.5	307.4
실시예27	$\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$	1520W-60min, Ar:N ₂ =6:7	35.3	344.8
실시예46	$\text{Zr}_{75.1}\text{Al}_4\text{Co}_{11}\text{Cu}_{9.9}$	1520W-45min, Ar:N ₂ =6:4	23.54	230.54
실시예46	$\text{Zr}_{75.1}\text{Al}_4\text{Co}_{11}\text{Cu}_{9.9}$	1520W-45min, Ar:N ₂ =6:5	28.97	269.21
실시예46	$\text{Zr}_{75.1}\text{Al}_4\text{Co}_{11}\text{Cu}_{9.9}$	1520W-45min, Ar:N ₂ =6:6	33.06	328.36
실시예16	$\text{Zr}_{70.2}\text{Ni}_1\text{Co}_{11}\text{Cu}_{17.8}$	1520W-45min, Ar:N ₂ =6:5	28.28	262.12
실시예8	$\text{Zr}_{65}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}$	2000W-45min, Ar:N ₂ =6:9	27.62	318.45
실시예8	$\text{Zr}_{65}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}$	2000W-45min, Ar:N ₂ =6:7	26.6	288.19
실시예8	$\text{Zr}_{65}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}$	3000W-45min, Ar:N ₂ =6:9	27.56	299.83

[102] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 스퍼터링용 타겟(실시예46, $\text{Zr}_{75.1}\text{Al}_4\text{Co}_{11}\text{Cu}_{9.9}$)을 이용하여 스퍼터링 공정으로 형성된 박막에 대한 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

[103] 도 7의 (a)를 참조하면, 5mtorr의 압력에서 50sccm 아르곤을 공급하면서 1520W DC 플라즈마 전원을 인가하여 비반응성 스퍼터링을 수행한 결과, 7.02GPa의 경도와 134GPa의 탄성률을 가지는 비정질 박막이 구현되었다.

[104] 도 7의 (b)를 참조하면, 0.8mtorr의 압력에서 6:4의 혼합비율로 아르곤과 질소를 공급하면서 1520W DC 플라즈마 전원을 인가하여 반응성 스퍼터링을 수행한 결과, 23.54GPa의 경도와 230.54GPa의 탄성률을 가지는 박막이 구현되어 있으며, 꺾의 위치가 ZrN (200) 방향으로 이동함을 확인하여 비정질박막 과 질화물 박막이 혼재되어 있음을 확인하였다.

[105] 도 7의 (c)를 참조하면, 0.8mtorr의 압력에서 6:5의 혼합비율로 아르곤과 질소를

공급하면서 1520W DC 플라즈마 전원을 인가하여 반응성 스퍼터링을 수행한 결과, 28.97GPa의 경도와 269.21GPa의 탄성률을 가지는 질화물 박막이 구현되었다.

- [106] 도 7의 (d)를 참조하면, 0.8mtorr의 압력에서 6:6의 혼합비율로 아르곤과 질소를 공급하면서 1520W DC 플라즈마 전원을 인가하여 반응성 스퍼터링을 수행한 결과, 33.06GPa의 경도와 328.36GPa의 탄성률을 가지는 질화물 박막이 구현되었다.
- [107] 도 8a 내지 도 8c 및 도 9a 내지 도 9e는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 나노구조 복합박막의 윤활 마찰 시험 결과이다.
- [108] 도 8c는 실시예46 조성의 스퍼터링 타겟을 이용해 0.8mtorr의 압력에서 6:6의 혼합비율로 아르곤과 질소를 공급하면서 1520W DC 플라즈마 전원을 인가하여 자동차 엔진부품인 타펫 상면에 반응성 스퍼터링한 코팅층의 마찰시험 결과이다. 비교제로서 DLC 코팅부품과 코팅되지 않은 타펫을 이용하여 마찰특성을 비교하였다. 질화물 박막의 내구성 확인을 위하여 상대제로 직경 10mm의 베어링 볼을 이용하였으며, 가압하중은 200N으로 시험하였다. 본 발명의 실시예에 따른 타겟을 이용하여 형성된 질화물 박막은 꾸준히 마찰계수가 감소하는 것이 확인되었으며 6시간 후의 비교제인 DLC (도 8b) 및 미코팅부품(도 8a)의 마찰계수가 0.07임에 비하여 질화물 박막(도 8c)의 경우 0.04로 마찰저감 효과가 큰 것으로 확인되었다.
- [109] 도 9e는 실시예27 조성의 스퍼터링 타겟을 이용해 자동차 엔진부품인 피스톤링 표면에 반응성 스퍼터링한 코팅층의 마찰시험 결과로서, 피스톤링 상면에 코팅된 실시예 27조성의 질화물 박막의 링-라이너 마찰시험 결과이다. 비교제로는 현재 자동차 부품회사에서 적용하고 있는 질화처리시편(도 9a), Si-DLC 코팅시편(도 9b), CrN코팅시편(도 9c) 및 Ta-C 코팅시편(도 9d)을 사용하였다. 기존 코팅시편의 경우 1시간 마찰시험 후 0.1 이상의 마찰계수가 관찰되었지만 질화물 박막의 경우 0.04 수준의 마찰계수가 측정되어 기존 코팅제품에 비해 현저히 낮은 마찰계수를 보임이 확인되었다.
- [110] 도 8a 내지 도 9e를 참조하면, 표 2 및 표 3에 도시된 실시예의 조성을 가지는 스퍼터링 타겟으로부터 구현된 나노구조 복합박막은 고경도와 우수한 밀착성을 보이면서 동시에 종래에 비해 현저하게 우수한 저마찰 특성을 나타내었다. 고하중, 고압에 의한 고체상의 접촉이 발생하면 순간적으로 접촉부의 온도가 고체 상호간의 반응 또는 고체와 오일성분과의 반응이 발생할 수 있을 정도로 높은 온도까지 상승하는 것으로 알려져 있는데 본 실시예에서는 경계윤활 환경에서 발생하는 이러한 반응에 의해 전단변형이 용이하고 그래서 윤활 특성에 유리한 특성의 용이 전단 경계층(easy shear boundary film)이 만들어지고 이들이 마찰 특성에 유리하게 작용하는 것으로 사료되었다.
- [111] 본 발명의 실시예에 따른 나노구조 복합박막은 각종 기계부품의 마찰특성을 개선시키기 위한 저마찰 특성부재의 제조에 이용될 수 있다. 예를 들어 자동차와

같은 수송기용 엔진 부품으로서 타펫, 피스톤링, 피스톤핀, 캠캡, 저널 메탈베어링, 인젝터부품 등에 적용되어 엔진 구동과정에서의 마찰 및 마모를 저감시켜 연비향상에 기여할 수 있다. 다른 예로서 변속기 혹은 동력전달장치의 기어류에 적용되거나 각종 금형, 슬라이딩 베어링, 절착공구 등에 적용되어 저마찰을 구현함으로써 부품의 기계적, 화학적 특성 향상에 기여할 수 있다.

- [112] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

[113]

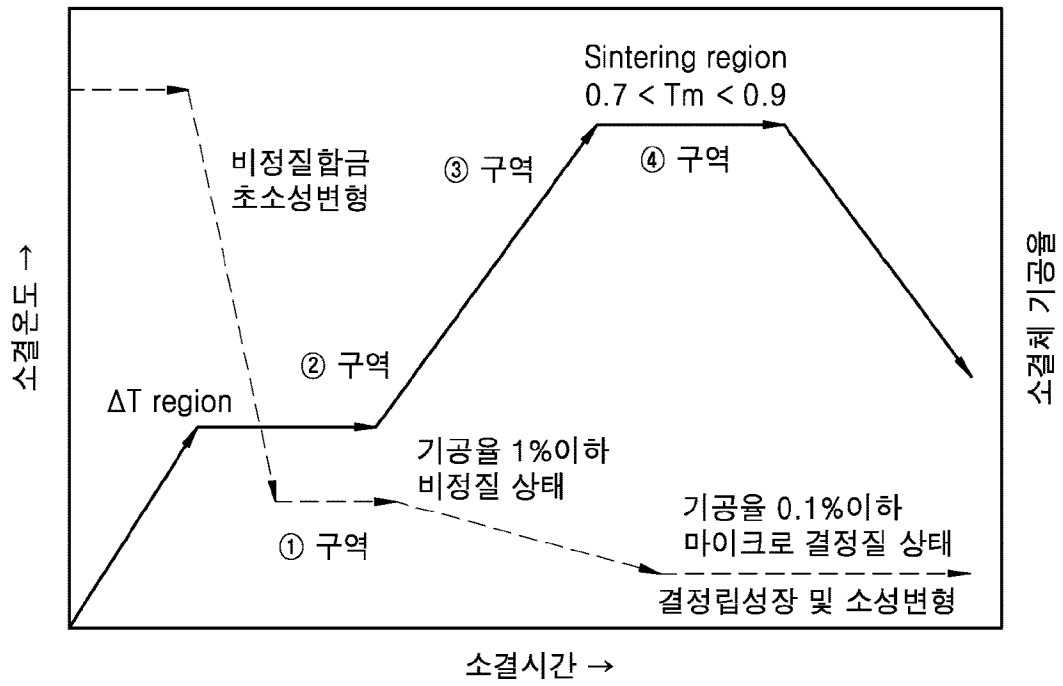
청구범위

- [청구항 1] 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N_2) 또는 질소원소(N)를 함유하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하되,
상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 1 차 수축하는 단계; 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 2 차 수축하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 형성된 결정질 합금으로 이루어진,
질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어진, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어진, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 차 수축하는 단계는 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금 사이의 기공률이 1% 이하로 제어되는 단계를 포함하고,
상기 제 2 차 수축하는 단계는 복수개의 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금 사이의 기공률이 0.1% 이하로 제어되는 단계를 포함하는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 합금타겟을 이루는 상기 결정질 합금은 평균크기가 0.3 내지 2.5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.

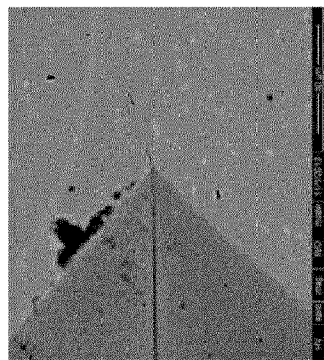
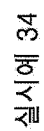
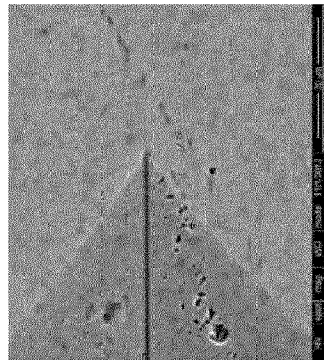
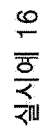
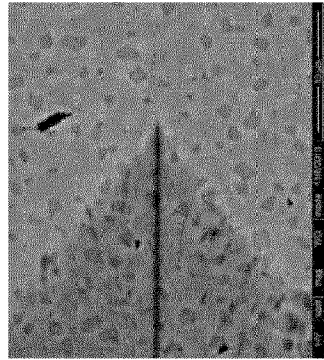
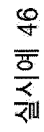
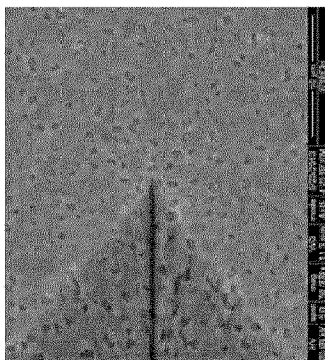
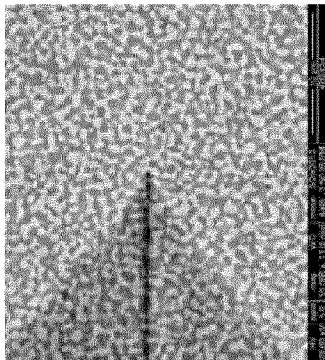
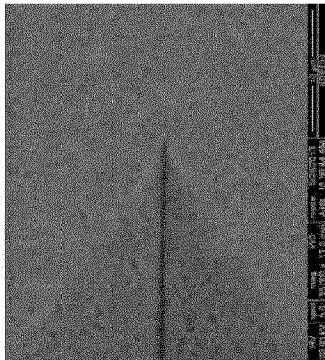
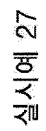
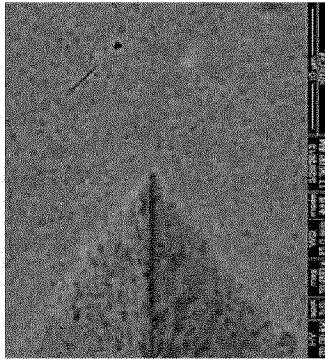
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 상기 제조방법에 의하여 구현된, 질소를 포함하는 나노구조막.
- [청구항 10] 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 아르곤(Ar) 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않는 비정질막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이온도(Tg) 이상 결정화 개시온도(Tx) 이하의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 1 차 수축하는 단계; 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(Tm)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 2 차 수축하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 형성된 결정질 합금으로 이루어진, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어진, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어진, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
형성된 상기 비정질막은 Zr이 58원자% 내지 78원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 20원자%;로 이루어진, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
형성된 상기 비정질막은 Zr이 62원자% 내지 76원자%; Al이 10원자% 이하(0원자% 초과); Cu가 2원자% 내지 20원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 6원자% 내지 27원자%;로 이루어진, 비정질막의

- 제조방법.
- [청구항 15] 제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 상기 제조방법에 의하여 구현된, 비정질막.
- [청구항 16] 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 아르곤(Ar) 분위기는 소량의 질소를 더 함유하는, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 소량의 질소를 함유하는 상기 아르곤(Ar) 분위기는 질소의 유량과 아르곤의 유량의 비가 4:45 이하(0 초과)인, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 18] 제 16 항에 따른 상기 제조방법에 의하여 구현되는 비정질막으로서,
질소가 내부에 고용된 합금조직을 가지며, 금속색의 칼라(color)를 가지는, 비정질막.

[도1]

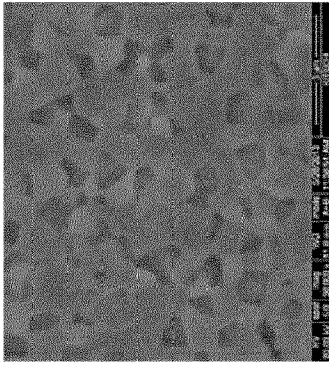


[도2]

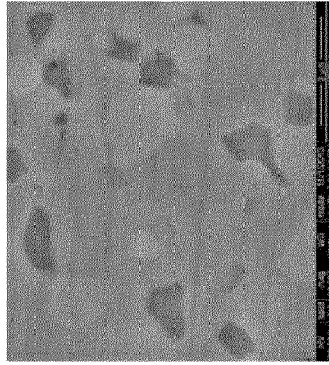


[도3]

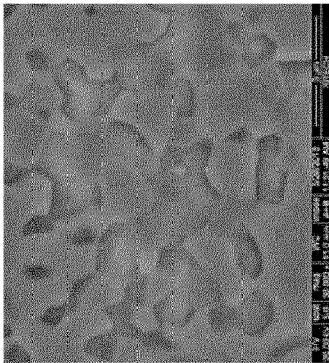
실시예 25



실시예 46



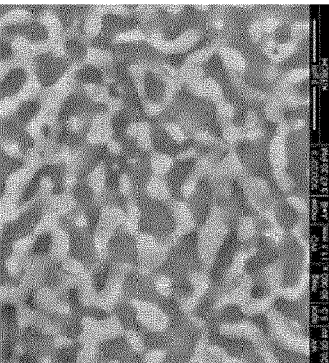
실시예 27



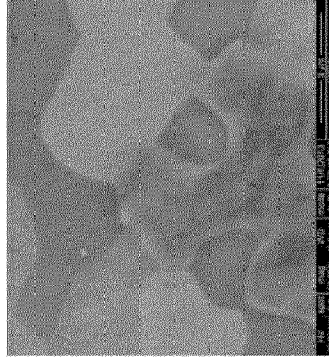
실시예 16



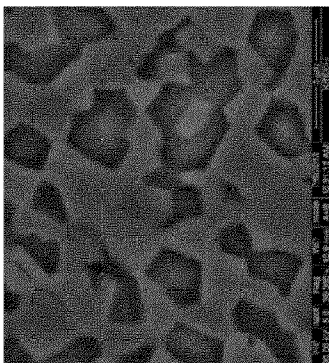
실시예 14



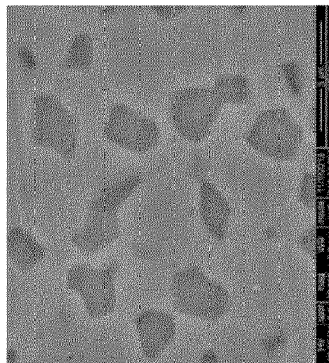
8 | 10 | 12



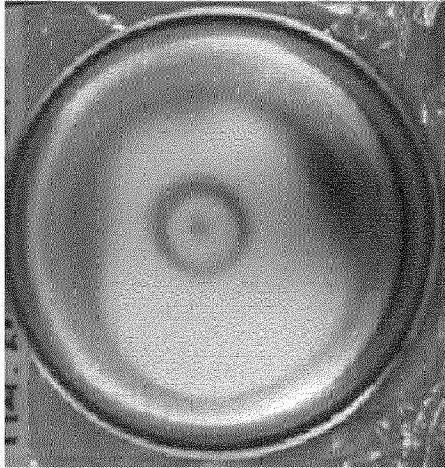
실례 17



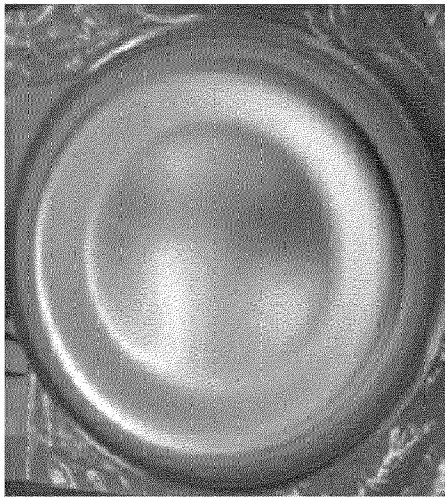
실시예 34



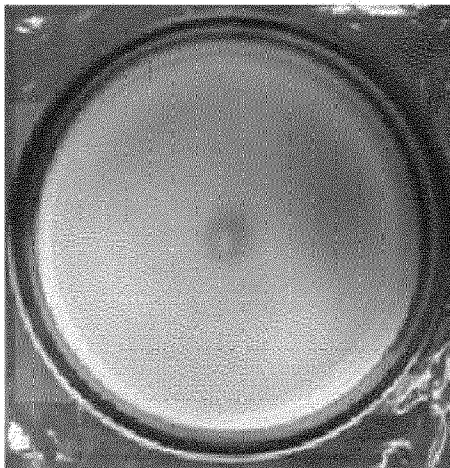
[도4a]



(c)

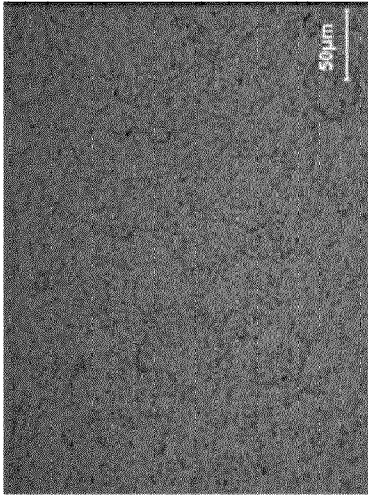


(b)

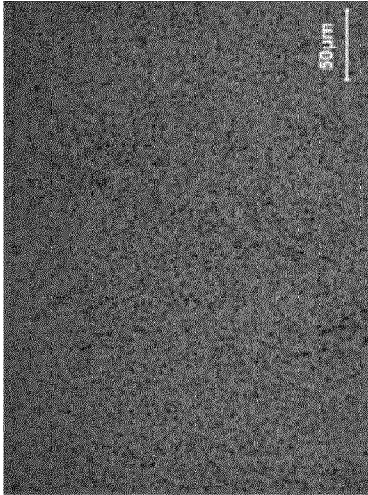


(a)

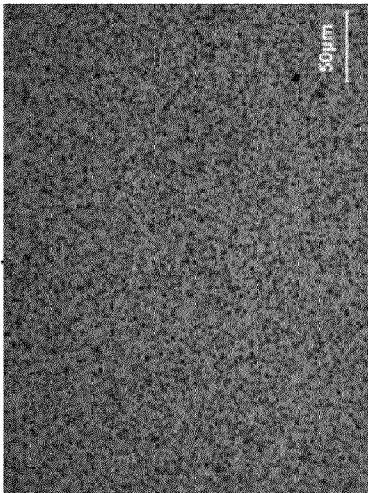
[도4b]



(a)

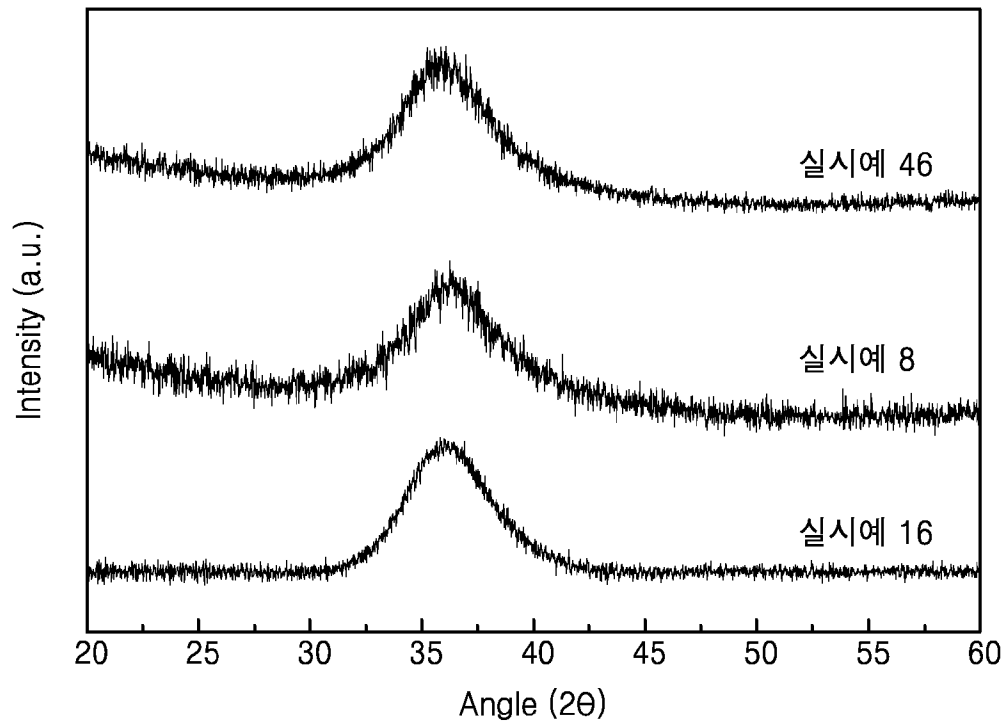


(b)

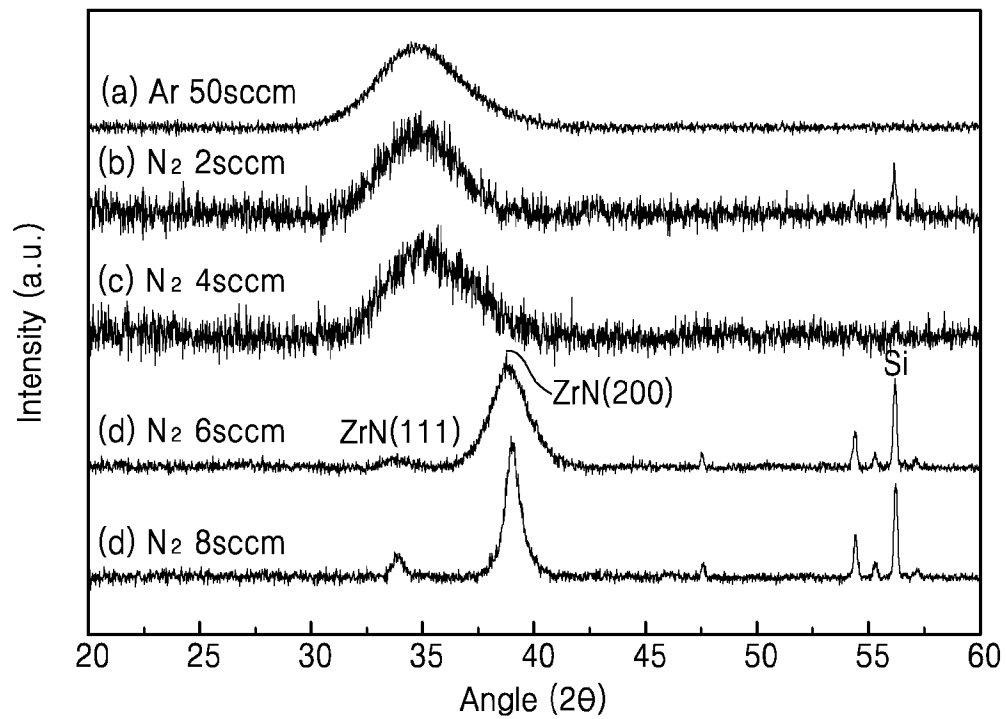


(c)

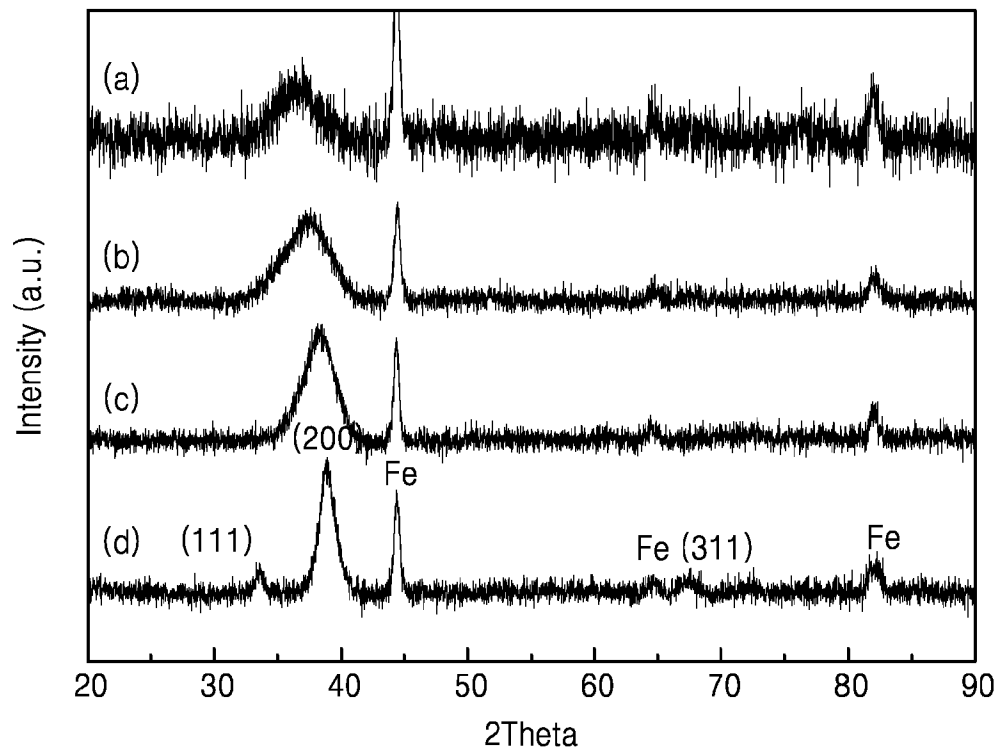
[도5]



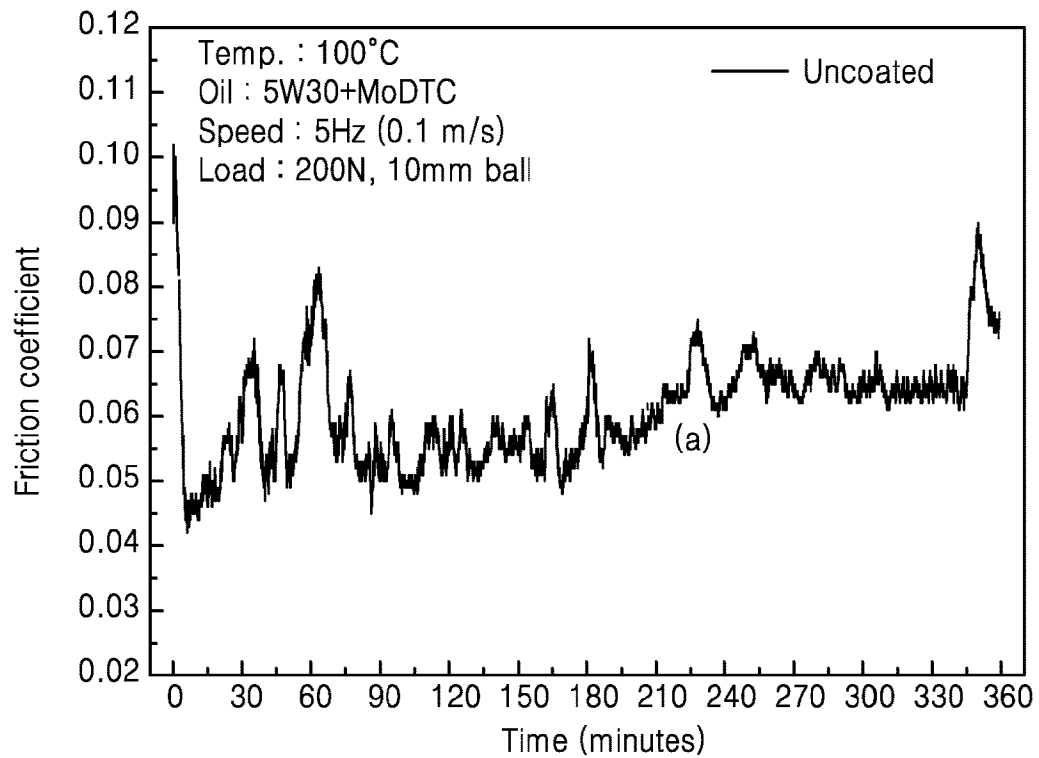
[도6]



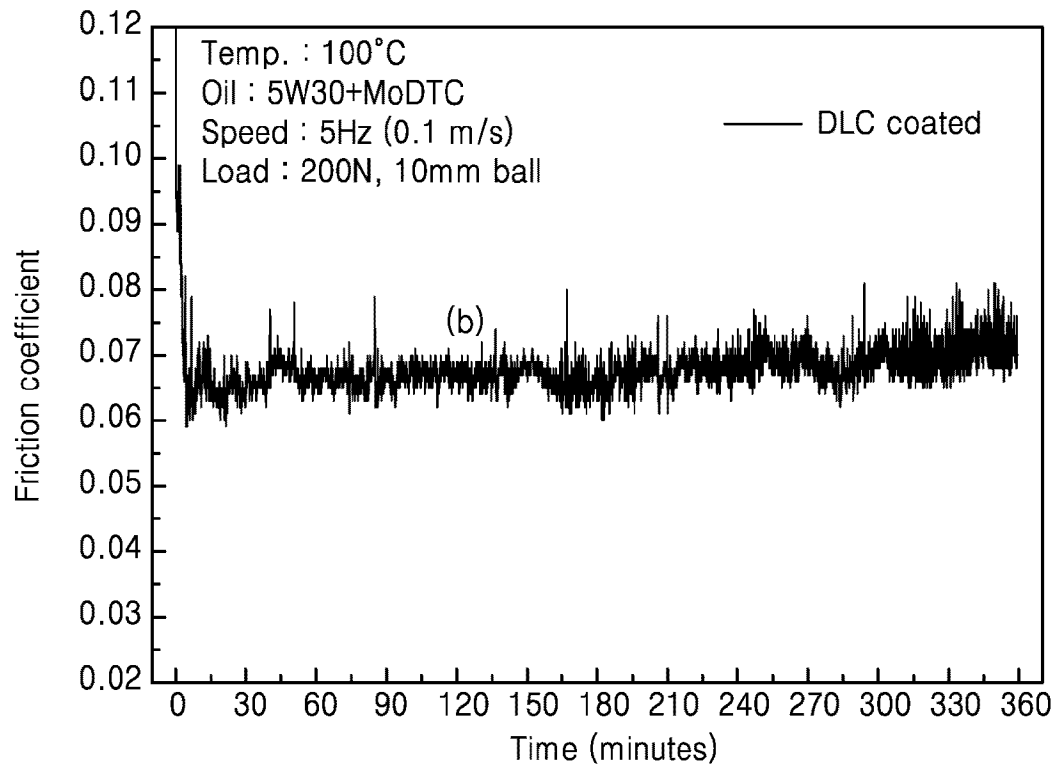
[도7]



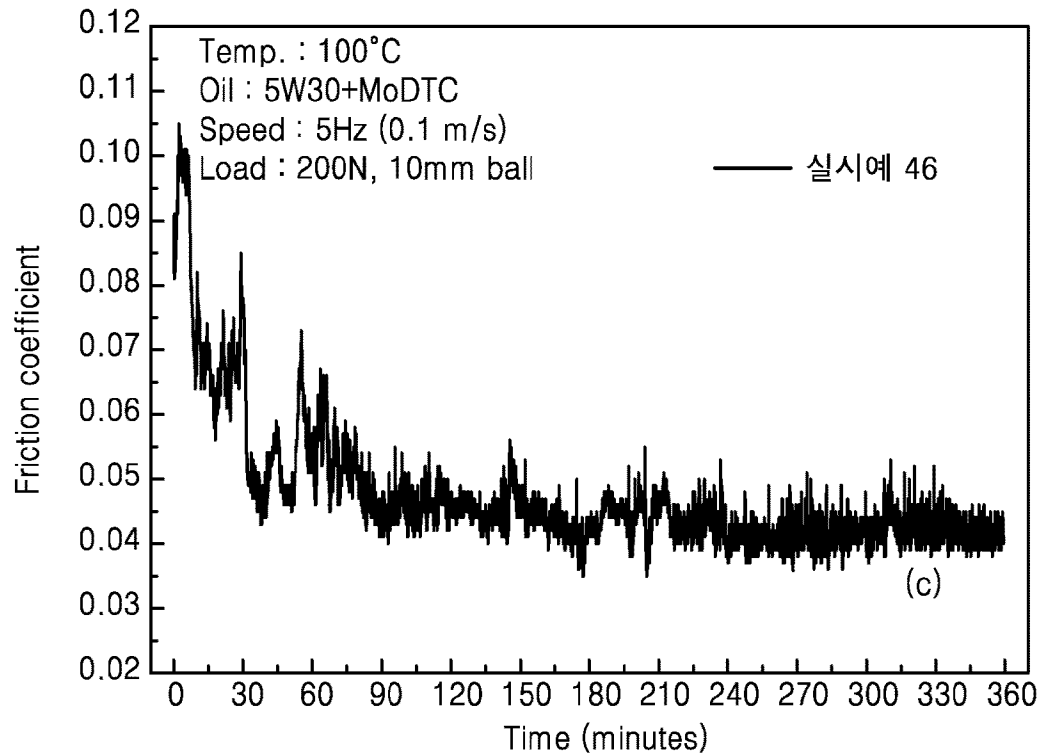
[도8a]



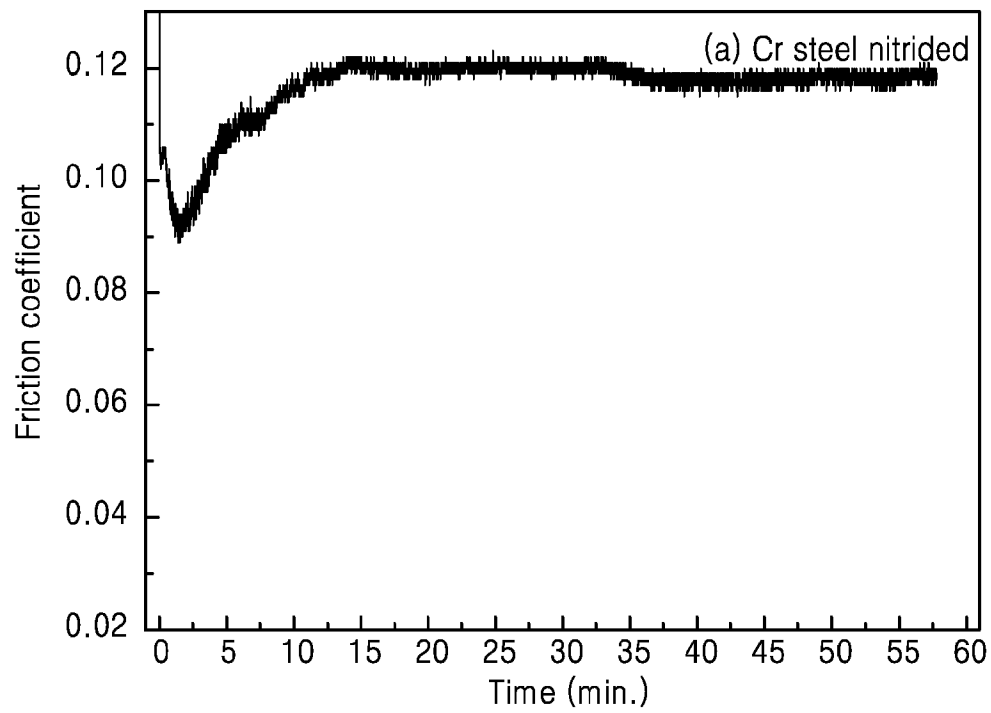
[도8b]



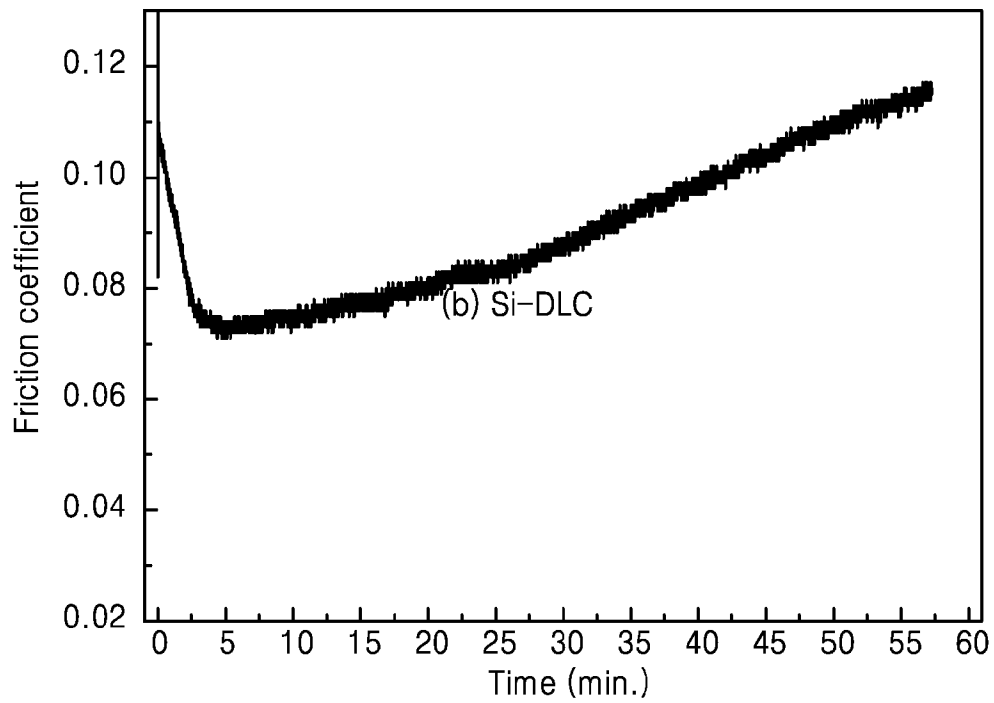
[도8c]



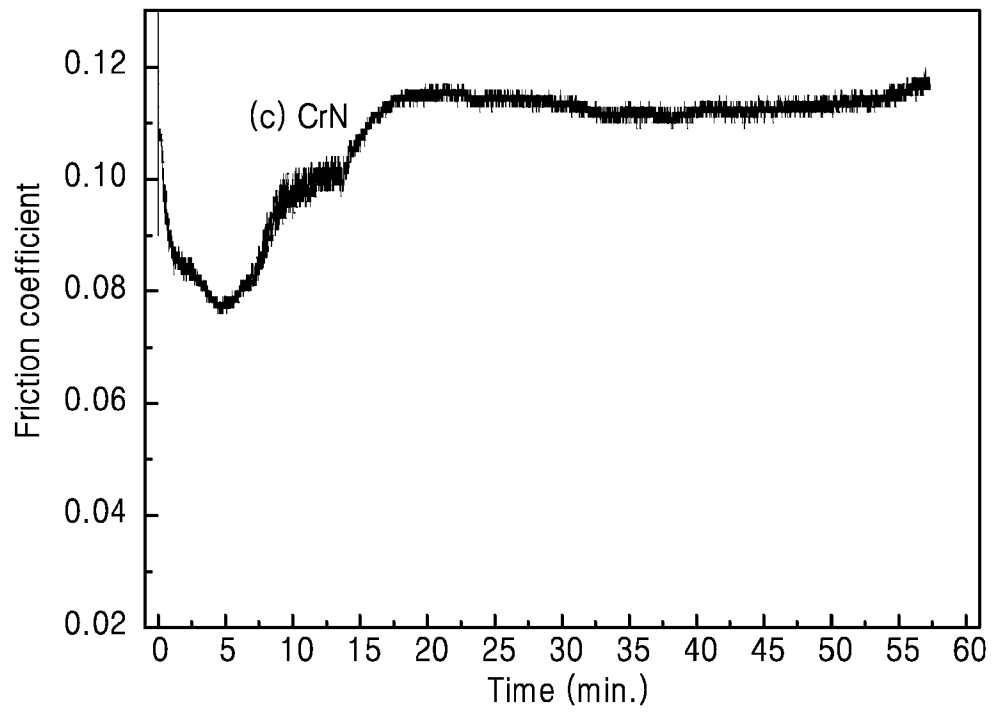
[도9a]



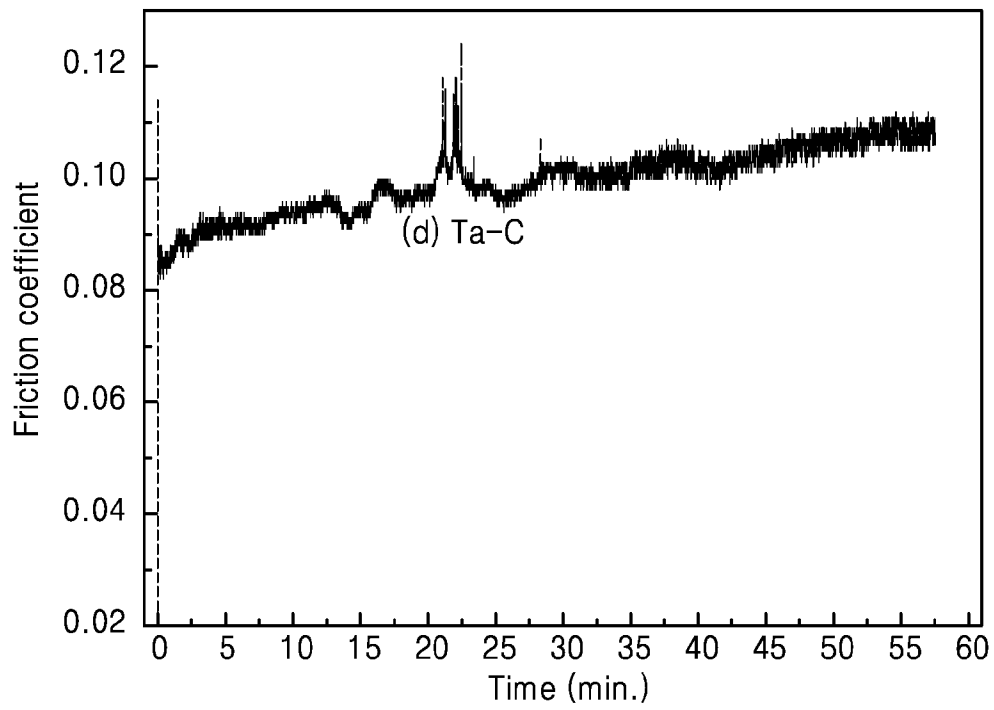
[도9b]



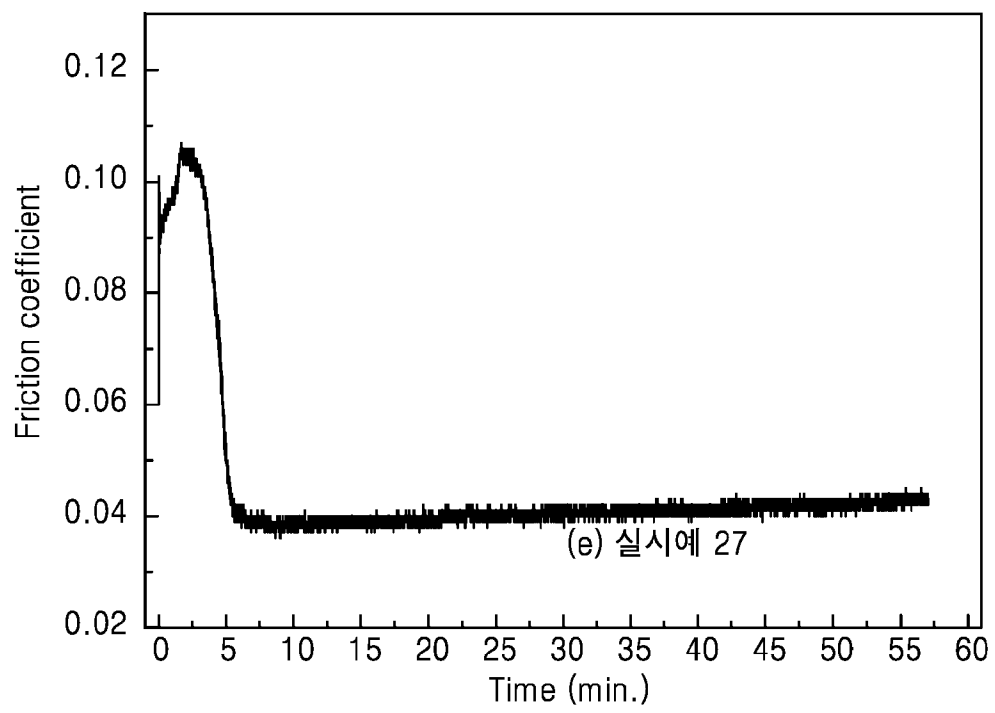
[도9c]



[도9d]



[도9e]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011537**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C23C 14/54(2006.01)i, C23C 14/58(2006.01)i, B82B 3/00(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 14/54; C23C 14/06; B23K 35/24; B82B 1/00; C23C 14/34; B23K 1/20; C22C 16/00; C22C 5/00; C23C 14/58; B82B 3/00

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: sputtering, alloy target, nano structure film, amorphous film, nitrogen, glass transition temperature, crystallization, pressure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0135743 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 11 December 2013 See abstract, paragraphs [0054], [0055], [0057], [0059], [0089], [0090] and claim 1.	1-18
Y	KR 10-2011-0055473 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25 May 2011 See abstract, paragraphs [0046], [0054], [0083] and claims 1-4.	1-18
A	KR 10-2013-0063393 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 14 June 2013 See abstract and claims 1, 2, 8, 9.	1-18
A	KR 10-2006-0037420 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 03 May 2006 See abstract and claims 1-13.	1-18
A	KR 10-2012-0079587 A (KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 13 July 2012 See abstract, paragraphs [0020]-[0023] and claim 1.	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

17 MARCH 2016 (17.03.2016)

Date of mailing of the international search report

17 MARCH 2016 (17.03.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/011537

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0135743 A	11/12/2013	KR 10-1493357 B1	16/02/2015
		KR 10-1504332 B1	20/03/2015
		WO 2014-175697 A1	30/10/2014
KR 10-2011-0055473 A	25/05/2011	JP 2013-511621 A	04/04/2013
		KR 10-2011-0055399 A	25/05/2011
		KR 10-2013-0006413 A	16/01/2013
		US 2012-0247948 A1	04/10/2012
		WO 2011-062450 A2	26/05/2011
		WO 2011-062450 A3	03/11/2011
KR 10-2013-0063393 A	14/06/2013	JP 2015-505903 A	26/02/2015
		KR 10-1376074 B1	21/03/2014
		KR 10-1452879 B1	23/10/2014
		US 2014-0346038 A1	27/11/2014
		WO 2013-085237 A1	13/06/2013
KR 10-2006-0037420 A	03/05/2006	CN 100457963 C	04/02/2009
		CN 1829820 A	06/09/2006
		EP 1652960 A1	03/05/2006
		EP 1652960 A4	07/11/2007
		JP 2009-242947 A	22/10/2009
		JP 2009-263795 A	12/11/2009
		JP 2009-263796 A	12/11/2009
		JP 4351212 B2	28/10/2009
		JP 5122514 B2	16/01/2013
		JP 5122515 B2	16/01/2013
		JP 5133940 B2	30/01/2013
		KR 10-0749658 B1	14/08/2007
		KR 10-0812943 B1	11/03/2008
		KR 10-2007-0070264 A	03/07/2007
		TW I296013 B	21/04/2008
		US 2006-0185771 A1	24/08/2006
		US 8430978 B2	30/04/2013
		WO 2005-012591 A1	10/02/2005
KR 10-2012-0079587 A	13/07/2012	CA 2763153 A1	05/07/2012
		KR 10-1334244 B1	28/11/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 14/54(2006.01)i, C23C 14/58(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 14/54; C23C 14/06; B23K 35/24; B82B 1/00; C23C 14/34; B23K 1/20; C22C 16/00; C22C 5/00; C23C 14/58; B82B 3/00

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: 스퍼터링, 합금타겟, 나노구조막, 비정질막, 질소, 유리천이온도, 결정화, 가압

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0135743 A (한국생산기술연구원) 2013.12.11 요약, 단락 [0054], [0055], [0057], [0059], [0089], [0090] 및 청구항 1 참조.	1-18
Y	KR 10-2011-0055473 A (한국생산기술연구원) 2011.05.25 요약, 단락 [0046], [0054], [0083] 및 청구항 1-4 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0063393 A (한국생산기술연구원) 2013.06.14 요약 및 청구항 1, 2, 8, 9 참조.	1-18
A	KR 10-2006-0037420 A (가부시키 가이샤 넛코 마테리알즈) 2006.05.03 요약 및 청구항 1-13 참조.	1-18
A	KR 10-2012-0079587 A (한국원자력연구원 등) 2012.07.13 요약, 단락 [0020]-[0023] 및 청구항 1 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

2016년 03월 17일 (17.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 17일 (17.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0135743 A	2013/12/11	KR 10-1493357 B1 KR 10-1504332 B1 WO 2014-175697 A1	2015/02/16 2015/03/20 2014/10/30
KR 10-2011-0055473 A	2011/05/25	JP 2013-511621 A KR 10-2011-0055399 A KR 10-2013-0006413 A US 2012-0247948 A1 WO 2011-062450 A2 WO 2011-062450 A3	2013/04/04 2011/05/25 2013/01/16 2012/10/04 2011/05/26 2011/11/03
KR 10-2013-0063393 A	2013/06/14	JP 2015-505903 A KR 10-1376074 B1 KR 10-1452879 B1 US 2014-0346038 A1 WO 2013-085237 A1	2015/02/26 2014/03/21 2014/10/23 2014/11/27 2013/06/13
KR 10-2006-0037420 A	2006/05/03	CN 100457963 C CN 1829820 A EP 1652960 A1 EP 1652960 A4 JP 2009-242947 A JP 2009-263795 A JP 2009-263796 A JP 4351212 B2 JP 5122514 B2 JP 5122515 B2 JP 5133940 B2 KR 10-0749658 B1 KR 10-0812943 B1 KR 10-2007-0070264 A TW I296013 B US 2006-0185771 A1 US 8430978 B2 WO 2005-012591 A1	2009/02/04 2006/09/06 2006/05/03 2007/11/07 2009/10/22 2009/11/12 2009/11/12 2009/10/28 2013/01/16 2013/01/16 2013/01/30 2007/08/14 2008/03/11 2007/07/03 2008/04/21 2006/08/24 2013/04/30 2005/02/10
KR 10-2012-0079587 A	2012/07/13	CA 2763153 A1 KR 10-1334244 B1	2012/07/05 2013/11/28