



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0110940  
(43) 공개일자 2024년07월16일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)<br/>C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/52 (2018.01)<br/>C23C 28/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C23C 16/403 (2013.01)<br/>C23C 16/0272 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7015331</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년11월15일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년05월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/081899</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/088866<br/>국제공개일자 2023년05월25일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>21208554.2 2021년11월16일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/><b>발터 악티엔게젤샤프트</b><br/>독일연방공화국 테-72072 튜빙겐 데렌딩거스트라<br/>세 53<br/><b>프라운호퍼-게젤샤프트 추르 피르데룽 데어 안제<br/>반텐 포르슈 에 파우</b><br/>독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체</p> <p>(72) 발명자<br/><b>훤 만디</b><br/>독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27체<br/><b>슈틴스 디르크</b><br/>독일 72072 튜빙겐 데렌딩거 슈트라쎄 53<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/><b>특허법인코리아나</b></p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **중은 CVD 알파 알루미늄 코팅**

**(57) 요약**

본 발명은 초경합금, 서멧 또는 입방정 질화붕소 기반 세라믹 재료의 기재 및 단층 또는 다층 내마모성 경질 코팅으로 이루어진 칩-형성 금속 기계가공용 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 경질 코팅의 층들은 1 μm 내지 20 μm 의 평균 두께로 화학 기상 증착(CVD)에 의해 증착되는 적어도 하나의 알파(α) 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 층을 포함하고, 알파 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 층의 증착은, CVD 반응기에 도입될 때, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> 및 선택적으로 HCl 및/또는 H<sub>2</sub>S, SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub> 및 SO<sub>3</sub> 로부터 선택된 황 소스를 포함하거나 이로 이루어진, 프로세스 가스 조성물을 사용하여 600 내지 900℃의 온도 범위 내의 온도에서 수행되고, CVD 반응기에 도입될 때, 프로세스 가스 조성물에서, H<sub>2</sub>O / AlCl<sub>3</sub> 의 부피비가 0.5 내지 2.5 의 범위 내이고, H<sub>2</sub> / AlCl<sub>3</sub> 의 부피비가 200 내지 3000 의 범위 내이다.

(52) CPC특허분류

*C23C 16/455* (2013.01)

*C23C 16/52* (2018.01)

*C23C 28/044* (2013.01)

(72) 발명자

**가르데카 알렉산드라**

독일 72072 튀빙겐 데렌딩거 슈트라쎬 53

**안쎬 비브케**

독일 72072 튀빙겐 데렌딩거 슈트라쎬 53

**만스 토르슈텐**

독일 72072 튀빙겐 데렌딩거 슈트라쎬 53

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

초경합금, 서멧 또는 입방정 질화붕소 기반 세라믹 재료의 기재 및 단층 또는 다층 내마모성 경질 코팅으로 이루어진 칩-형성 금속 기계가공용 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스로서,

상기 경질 코팅의 층들은 1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$  의 평균 두께로 화학 기상 증착(CVD)에 의해 증착되는 적어도 하나의 알파( $\alpha$ ) 상  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅 층을 포함하고,

상기 알파 상  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅 층의 증착은

- 600 내지 900 $^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내의 온도에서,
- CVD 반응기에 도입될 때,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  및 선택적으로  $\text{HCl}$  및/또는  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_2$  및  $\text{SO}_3$  로부터 선택된 황 소스를 포함하거나 이로 이루어진, 프로세스 가스 조성물을 사용하여

수행되고,

상기 CVD 반응기에 도입될 때, 상기 프로세스 가스 조성물에서,

- $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{AlCl}_3$  의 부피비가 0.5 내지 2.5 의 범위 내이고,
- $\text{H}_2$  /  $\text{AlCl}_3$  의 부피비가 200 내지 3000 의 범위 내인, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알파 상  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅 층의 증착은 3 내지 50 mbar, 또는 3 내지 30 mbar, 또는 3 내지 20 mbar, 또는 3 내지 15 mbar 의 총 압력에서 수행되는, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 프로세스 가스 조성물에서 상기 알파 상  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅 층의 증착에서, 상기 CVD 반응기에 도입될 때,  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{AlCl}_3$  의 비는 0.7 내지 2.0, 또는 0.8 내지 1.5 인, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로세스 가스 조성물에서 상기 알파 상  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅 층의 증착에서, 상기 CVD 반응기에 도입될 때,  $\text{H}_2$  /  $\text{AlCl}_3$  의 비는 500 초과, 또는 800 초과, 또는 1200 초과, 또는 1400 초과, 또는 1600 초과인, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알파 상  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅 층의 증착에서, 상기 CVD 반응기에 도입될 때, 상기 프로세스 가스 조성물은  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{H}_2$  로 이루어지거나, 상기 프로세스 가스 조성물은 황 소스, 바람직하게는  $\text{H}_2\text{S}$  를 프로세스 가스의 2 부피% 까지의 양으로 추가로 함유하는, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착에서, 상기 CVD 반응기에 도입될 때, 상기 프로세스 가스 조성물은 프로세스 가스 중  $AlCl_3$  의 부피량의 10배 이하의 양으로 HCl 을 추가로 함유하는, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

증착 프로세스는 상기 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층 아래에 하나 이상의 Ti 화합물 층의 증착을 포함하고, Ti 및/또는 Ti+Al 화합물 층은 탄화물, 질화물, 산화물, 탄질화물 및 산화탄질화물 (oxycarbonitride) 로부터 선택되는, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

증착 프로세스는 상기 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착 전에 산화 단계를 포함하는, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착은 600 내지 850℃의 온도 범위 내의 온도 또는 650 내지 800℃의 온도 범위 내의 온도에서 수행되는, 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 프로세스.

#### 청구항 10

초경합금, 서멧 또는 입방정 질화붕소 기반 세라믹 재료의 기재 및 단층 또는 다층 내마모성 경질 코팅으로 이루어진 칩-형성 금속 기계가공용 표면-코팅된 절삭 공구로서,

상기 경질 코팅의 층들은 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 규정된 바와 같은 화학 기상 증착(CVD) 프로세스에 의해 증착되는 적어도 하나의 알파 ( $\alpha$ ) 상  $Al_2O_3$  코팅 층을 포함하는, 표면-코팅된 절삭 공구.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층은 2000 HV 초과, 또는 2300 HV 초과의 비커스 경도 HV0.01 을 갖는, 표면-코팅된 절삭 공구.

#### 청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 내마모성 경질 코팅은 상기 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층 아래에 하나 이상의 Ti 화합물 층을 더 포함하고, Ti 및/또는 Ti+Al 화합물 층은 탄화물, 질화물, 산화물, 탄질화물 및 산화탄질화물로부터 선택되는, 표면-코팅된 절삭 공구.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

본 발명은 기재 보디 및 CVD 공정에 의해 기재 상에 증착된 경질 코팅으로 구성된 표면-코팅된 절삭 공구에 관한 것으로, 경질 코팅은 약 600-900℃ 범위 내에서 "중온(moderate temperature)" CVD (MT-CVD) 공정에 의해 증착된 순수한 또는 주로 순수한 알파 상 ( $\alpha$ -상) 의 적어도 하나의 조밀한 경질  $Al_2O_3$  층을 포함한다. 본

[0001]

발명은 또한 CVD 에 의해 증온에서 이러한  $\alpha$ - $Al_2O_3$  층을 증착하는 프로세스에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 절삭 공구의 코팅은 연속적인 그리고 단속적인 고속 금속 절삭에서 우수한 내마모성과 내박리성을 갖는다.

**배경 기술**

[0003] TiC, TiN, TiCN, TiAlN 및  $Al_2O_3$  와 같은 다양한 유형의 경질 층으로 코팅된 초경합금, 서멧, 입방정 질화붕소 등과 같은 다양한 기재 보다 재료의 절삭 공구가 수십 년 동안 상업적으로 이용되어 왔다. 이러한 공구 코팅은 일반적으로 다층 구조의 여러 경질 층에 의해 보강된다. 개별 층들의 시퀀스 및 두께는 상이한 절삭 적용들 및 공작물 재료들에 적합하도록 신중하게 선택된다.

[0004] 공구 코팅은 화학 기상 증착 (CVD) 또는 물리 기상 증착 (PVD) 기술에 의해 가장 빈번하게 증착된다. CVD 및 PVD 둘 다는 서로에 대해 장점 및 단점을 가지며, 이들은 상이한 미세조직적, 물리적 및 기계적 코팅 특성을 초래하고, 따라서 두 기술은 유용한 코팅을 제공한다. 기술들 사이의 하나의 본질적인 차이는 상이한 증착 온도에 기초한다. PVD 증착은 약 450-700°C 정도의 온도에서 수행되고, 코팅에서 높은 압축 응력을 초래하고 냉각 균열을 초래하지 않는 이온 충격 하에서 수행된다. 대조적으로, 경질 공구 코팅의 증착을 위한 CVD 는 약 880-1100°C 정도의 더 높은 온도에서 수행된다. 이러한 높은 증착 온도 및 증착된 코팅 재료와 초경합금과 같은 기재 재료 사이의 열팽창 계수의 부조화로 인해, CVD 는 냉각 균열 및 인장 응력을 갖는 코팅을 생성한다. 이러한 공정 차이 때문에, CVD 코팅된 공구는 더 잘 부서지고, 이에 의해 PVD 코팅된 공구에 비해 열등한 인성 거동을 갖는다.

[0005] 그러나, CVD 기술은  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , 및 다양한 Ti 및 TiAl 화합물, 예를 들어 Ti(C,N), TiAl(C,N) 등과 같은 많은 우수한 경질 및 내마모성 코팅 재료를 증착하기에 적합하고 유리하다. 미세조직 및 이에 의한 이들 코팅의 특성은 증착 조건을 변화시킴으로써 변경될 수 있다. 표준 CVD 증착 온도가 상당히 감소될 수 있다면, 증가된 인성 및 코팅의 다른 특성의 개선이 예상될 것이다.

[0006] CVD 코팅된 공구의 인성 거동 및 성능의 현저한 개선은 공구 산업에서 MT-CVD ("중온" CVD) 기술의 적용과 함께 일어났다. MT-CVD 기법은 약 700-900°C 범위의 증착 온도에서 작동하고,  $TiCl_4$ ,  $CH_3CN$  및  $H_2$  를 함유하는 가스 혼합물로부터의 Ti(C,N)-층의 증착에 대해 잘 확립된다.

[0007] 현대의 공구 코팅들은 높은 내마모성, 경도 등을 달성하기 위해  $Al_2O_3$  의 적어도 하나의 다결정 층을 포함해야 한다.  $Al_2O_3$  는 여러 상이한 상:  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  등에서 결정화한다는 것이 잘 알려져 있다.  $Al_2O_3$  에 대한 가장 일반적인 CVD 증착 온도는 980-1050°C 범위이다. 이들 온도에서, 준안정한  $\kappa$ - $Al_2O_3$  및 안정한  $\alpha$ - $Al_2O_3$  쌍방 또는 이들의 혼합물들이 생성될 수 있다. 때때로, 또한  $\theta$ -상이 더 적은 양으로 존재할 수 있다.

[0008] 그러나,  $Al_2O_3$  의 증착을 위해 일반적으로 사용되는 고온은 기재의 취화 및/또는 TiAlN 등과 같은  $Al_2O_3$  증착 아래의 층들에서 열역학적으로 준안정한 재료들의 분해를 초래할 수도 있다. 그러므로, 증착된  $Al_2O_3$  층 자체 뿐만 아니라 층들과 그 아래의 기재에 고온 CVD 증착들과 함께 진행되는 단점들을 피하기 위해, 또한 고품질의  $Al_2O_3$  층, 특히 단상 안정한  $\alpha$ - $Al_2O_3$  층이 MT-CVD 공정의 온도와 유사한 범위의 더 낮은 온도에서 CVD 공정에 의해 증착될 수 있다면 바람직할 것이다.

[0009] 저온에서 CVD 에 의해  $Al_2O_3$  를 증착하기 위해 다양한 시도가 있었다. 그러나, 현재, 절삭 공구 상의 저온에서 단상 안정한  $\alpha$ - $Al_2O_3$  층의 CVD 증착을 위해 적합하고 경제적으로 실현 가능한 공정은 알려져 있지 않다.

[0010] EP 1 947 213 B1 은 약 625-800°C 범위의 온도에서  $\alpha$ - $Al_2O_3$  를 증착하는 공정을 기술한다.  $Al_2O_3$  증착은 아래에 놓인 산소 풍부 TiCNO 층의 사전-증착을 요구하며, 이는 후속  $Al_2O_3$  증착이 수행될 수 있기 전에 산소 함유 가스 혼합물로 추가로 처리되어야 한다.  $Al_2O_3$  증착 공정은 고농도의  $CO_2$  및  $H_2S$  와 같은 황 도펀트를 요구한다. 산소 처리 단계가 배제되면, 주로  $Al_2O_3$  의 비정질 또는 준안정한 상들이 형성된다.

[0011] 아래에 놓인 TiCNO 층의 증착은 PVD 기법을 이용하여 450-600°C에서 또는 CVD 기법을 이용하여 1000-1050°C에서

증착될 수 있다. CVD 가 이용되는 경우, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착의 시작 전에 TiCNO 층에 대한 요구되는 산소 처리 단계가 또한 1000℃ 이상의 고온에서 수행된다. 따라서, PVD 및 CVD 의 2개의 상이한 증착 기법들 중 어느 하나가 적용되어야 하며, 이는 이중 장비를 제공하고 완전히 상이한 코팅 디바이스들 사이에서 샘플들을 이송할 필요성과 함께 진행된다. 그리고, 하나 이상의 추가적인 CVD 층들이 TiCNO 층 아래에 증착되면, EP 1 947 213 의 일부 실시형태들에 대해 설명된 바와 같이, CVD 로부터 PVD 로 그리고 다시 CVD 장비로 샘플들의 단지 하나보다 훨씬 더 많은 전달이 요구된다. 또는, TiCNO 층을 증착하고 산화 단계를 수행하기 위해 고온 CVD 가 적용되어야 하며, 이는 기재 및/또는 다층 코팅의 임의의 추가의 아래에 놓인 층에 대한 고온 처리의 모든 단점과 함께 진행된다.

[0012] 후속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착 공정은 AlCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 및 바람직하게는 HCl 의 반응 가스 조성을 사용하여 그리고 40-300 mbar 의 공정 압력 및 625-800℃의 온도에서 CVD 에 의해 수행되고, 이로써 CO<sub>2</sub> 농도는 반응 가스 조성의 16-40 부피% 정도로 매우 높다.

[0013] EP 3 505 282 A1 은 Ti 및 Al 의 복합 질화물 또는 복합 탄질화물의 하부 층, (Ti, Al)(C, N), 접착 층, 및 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 상부 층을 포함하는 다층 경질 CVD 코팅을 갖는 절삭 공구를 기술한다. 저자들은, 약 1000℃에서 전형적인 CVD 조건 하에서 (Ti,Al)(C,N) 하부 층 상에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 직접 증착되는 경우, (Ti,Al)(C,N) 층에서 AlN 의 상 분리가 일어나고, (Ti,Al)(C,N) 층에 대한 충분한 경도가 얻어지지 않는다는 것을 발견하였다. 반면, 700℃ 내지 900℃ 만큼 낮은 온도 범위에서 (Ti,Al)(C,N) 층의 표면에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 형성되는 경우, (Ti,Al)(C,N) 층의 최외측 표면에 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 형성되고, (Ti,Al)(C,N) 층과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 접착 강도가 충분하지 않다.

[0014] 저자들은, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상부 층과 접촉하는 표면 부근에 산소 함량이 증가된 TiCN 의 접착 층을 제공함으로써 (Ti,Al)(C,N) 층과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층 사이의 접착 강도가 개선될 수 있다는 것을 발견하였고, 이는 5-15 kPa 의 공정 압력에서 800-900℃ 범위 내의 비교적 낮은 온도 조건 하에서 그리고 층 성장 동안 추가량의 H<sub>2</sub>S 및 핵형성 단계에서 AlCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 HCl 의 반응 가스 조성을 사용하여 형성될 수 있다.

[0015] Connelly, R. 등은 "Development of temperature CVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 23 (2005) 317-321 에서 경제적 이유로 동일한 온도 범위 내에서 중간 Ti(C,N) 코팅 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 MT-CVD 증착을 허용하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 CVD 증착을 위한 온도를 약 700-900℃ 의 중온으로 감소시키려는 추가 시도를 기술한다.

[0016] AlCl<sub>3</sub> 로부터의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착은 산소 도너로서 H<sub>2</sub>O 를 필요로 하며, 이는 표준 종래 기술의 CVD 공정에서 H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> --> H<sub>2</sub>O + CO 로부터 물-가스 시프트 반응에서 원 위치에 생성된다. Connelly, R. 등은 NO + H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, CHOOH, 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 와 같은 이 반응에 대한 추가의 물 공급원, 및 700-950℃의 다양한 온도에서 이들 시스템의 열역학 및 동역학을 조사하였다. 열역학적 계산은 700-950℃의 중온 범위에서 알루미늄을 형성하기 위한 산소 도너의 가장 잠재적인 공급원으로서 NO + H<sub>2</sub> 및 HCOOH 시스템을 확인하였다. 저자들은 조밀하고 균일하며 접착성 알루미늄 코팅들이 AlCl<sub>3</sub> + CHOOH + H<sub>2</sub> 시스템을 사용하여 870℃에서 TiC 및 TiCN 코팅된 초경합금 절삭 공구들 상에 증착될 수 있다고 설명한다. XRD 분석은 증착된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅들이 알파 및 카파 상을 함유함을 나타내었다.

[0017] Funk, R. 등은 "Coating of Cemented Carbide Cutting Tools with Alumina by Chemical Vapor Deposition", J, Electrochem. H. vol. 123, No. 2, pp. 285-289 에서, 넓은 온도 범위들에 걸쳐 그리고 코팅되지 않은 그리고 TiC, TiN 또는 Cr 사전 코팅된 초경합금 기재 상에 H<sub>2</sub>O 가 직접 도입되는 공정 ("H<sub>2</sub>O 공정") 과, H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 로부터의 물-가스 시프트 반응 ("H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 공정") 에 의해 AlCl<sub>3</sub> 에 더하여 H<sub>2</sub>O 를 제공하는 표준 종래 기술 공정을 비교한다. 저자들은, 5 Torr에서의 H<sub>2</sub>O 공정에서, 알루미늄 증착 속도가 증가하는 증착 온도(600-1000℃) 내에서 감소되는 반면, 50 Torr에서의 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 공정에서, 증착 속도는 증가하는 증착 온도(750-1100℃) 내에서 증가된다는 것을 보여줄 수 있었다. TiC 및 TiN 사전 코팅된 기재의 접착성이 코팅되지 않은 초경합금 상에서보다 양호하였고, Cr 사전 코팅된 기재 상에 비-접착성 디포징이 형성되었음이 발견되었다. 표준 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

공정의 경우, 코팅은 850-1100℃의 온도 범위에 걸쳐 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 함유하였지만, H<sub>2</sub>O 공정에 의해 생성된 증착의 임의의 미세조직적, 물리적 또는 기계적 특성 또는 개질, 품질, 상 순도에 대해서는 아무런 언급이 없다.

[0018] Mantyllae 등은, Proc. 5th EuroCVD, June 17-20, 1985 에서, 다공성 플라즈마 분무된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 표면을 치밀화 하도록 CVD 층을 사용하기 위해 증착 속도를 증가시키도록 AlCl<sub>3</sub> 와의 반응 ("H<sub>2</sub>O 공정") 에 H<sub>2</sub>O 가스를 직접 도입하고 250-1000℃의 온도 범위에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 증착 거동을 또한 조사하였다. 그러나, 250-500℃에서 증착된 코팅은 주로 비정질이었고, 온도가 증가함에 따라 비정질 상의 양은 감소하였으며, 750-800℃보다 높은 온도에서만 결정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 수득되었으며, 단지 1000℃에서 안정한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 수득되었다.

[0019] 유사한 연구가 Schachner 등에 의해 Ber. Dt. Keram. Ges. 49/3 (1972), 76-80 에서 이루어졌고, 이들은 200-500℃의 온도 범위에서 수행된 CVD 반응에서 H<sub>2</sub>O 를 직접 도입하여 AlCl<sub>3</sub> 를 가수분해하였다. 그러나, Mantyllae 등의 나중의 연구에 의해 확인된 바와 같이, 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 만이 수득되었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 양호한 결정성, 높은 경도 및 밀도의 알파 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 층의 저온 CVD 증착을 위한 개선되고 경제적인 프로세스를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0021] 본 발명은 초경합금, 서멧 또는 입방정 질화붕소 기반 또는 다른 세라믹 재료의 기재 및 단층 또는 다층 내마모성 경질 코팅으로 이루어진 칩-형성 금속 기계가공용 코팅된 절삭 공구를 제조하기 위한 신규 프로세스를 제공하며, 경질 코팅의 층들은 1 μm 내지 20 μm 의 평균 두께로 화학 기상 증착(CVD)에 의해 증착되는 적어도 하나의 알파(α) 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 층을 포함하고, 알파 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 층의 증착은

[0022] - 600 내지 900℃의 온도 범위 내의 온도에서,

[0023] - AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> 및 선택적으로 HCl 및/또는 H<sub>2</sub>S, SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub> 및 SO<sub>3</sub> 로부터 선택된, 황 소스를 포함하거나 이로 이루어진, CVD 반응기에 도입되는 바와 같은, 프로세스 가스 조성물을 사용하여

[0024] 수행되고,

[0025] 프로세스 가스 조성물에서, CVD 반응기에 도입될 때,

[0026] - H<sub>2</sub>O / AlCl<sub>3</sub> 의 부피비는 0.5 내지 2.5 의 범위 내이고,

[0027] - H<sub>2</sub> / AlCl<sub>3</sub> 의 부피비는 200 내지 3000 의 범위 내이다.

[0028] 본 발명의 프로세스는 종래 기술의 몇몇 단점들을 극복하고, 비교적 낮은 온도에서 양호한 결정성, 높은 경도 및 밀도의 순수 또는 거의 순수한 알파 상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 층의 증착 및 제어된 성장을 허용한다.

[0029] α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 증착을 위한 표준 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 프로세스는 대략 1000℃ 이상의 높은 온도를 필요로 하며, 이는 기재의 취화 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착 아래의 층들 중의 열역학적으로 불안정한 재료들의 분해를 초래할 수도 있다. 본 발명의 프로세스는 고온 증착의 이러한 결점을 극복한다. 또한 공지된 H<sub>2</sub>O 프로세스는 250℃ 만큼 낮은 온도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 증착시킬 수 있지만, 종래 기술의 H<sub>2</sub>O 프로세스들 중 어느 것도 본 발명의 프로세스에 의해 수득된 품질의 순수한 또는 거의 순수한 알파 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 증착시키기에 적합하지 않았다. 종래 기술의 H<sub>2</sub>O 프로세스들에서, 알파 상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 전혀 수득되지 않았거나 또는 단지 특정 양의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 상당량의 다른 불리한 상들, 예컨대 감마 또는 세타 상, 및/또는 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과의 혼합물로 수득된다. 본 발명의 프로세스는 아래의 재료에 대해 너무 높은 증착 온도라는 악화 효과 없이 순수한 또는 거의 순수한 고품질의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 증착을 허용한다.

- [0030] 본 발명의 프로세스에서, 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착은 600 내지 900°C의 온도 범위 내의 온도에서 수행된다. 온도가 600°C 미만이면, 알파 상  $Al_2O_3$  이 관찰되지 않았거나 상당량의 다른 불리한 상들과 혼합된 알파 상이 관찰되었고, 불량한 결정성과 불량한 접착성의 층들이 수득되었다. 온도가 900°C 초과이면, 아래의 불안정하거나 불안정한 재료에 대한 악화 효과가 너무 높다. 본 발명의 일 실시형태에서, 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착은 600 내지 850°C의 온도 범위 내의 온도에서 수행된다. 850°C 이하의 온도는 가스 상 반응으로 인해 다공성  $Al_2O_3$  층을 증착시키는 위험 및 아래에 있는 재료의 상 변화의 위험을 더 감소시킨다.
- [0031] 놀랍게도, 이는 CVD 반응기에 도입되는 때, 프로세스 가스 조성물에서  $H_2O / AlCl_3$  의 비가 0.5 내지 2.5 의 범위 내이고, 동시에,  $H_2 / AlCl_3$  의 비가 200 내지 3000 의 범위 내인 경우, 비교적 낮은 증착 온도에서의  $H_2O$  프로세스에서 달성된다는 것이 밝혀졌다.
- [0032]  $H_2O / AlCl_3$  의 비가 0.5 미만으로 너무 낮으면, 순수한 또는 거의 순수한 알파 상이 수득되지 않고/않거나 증착 속도가 극히 낮아서 프로세스가 더 이상 경제적으로 실현 가능하지 않을 것이다.
- [0033]  $H_2O / AlCl_3$  의 비가 2.5 보다 크면,  $H_2 / AlCl_3$  의 비가 200 내지 3000 의 범위 내이더라도, 알파 상은 증착되지 않고 감마 상  $Al_2O_3$  만이 증착된다.
- [0034]  $H_2 / AlCl_3$  의 비가 200 미만으로 너무 낮으면,  $H_2O / AlCl_3$  의 비가 0.5 내지 2.5 의 범위 내이더라도, 알파 상  $Al_2O_3$  가 증착되지 않고, 감마 상 또는 감마와 세타 상의 혼합물만이 증착되며, 일부 경우에 접착성이 나쁘거나 또는 접착성이 없는 분말 층이 수득된다.
- [0035]  $H_2 / AlCl_3$  의 비가 3000 초과로 너무 높으면, 순수한 또는 거의 순수한 알파 상이 수득되지 않고/않거나, 극히 낮은 증착 속도 때문에 또는  $H_2$  의 극히 높은 부피 흐름을 기술적으로 처리할 필요성 때문에 프로세스는 더 이상 경제적으로 실현 가능하지 않을 것이다.
- [0036] 따라서, 본 발명의 비교적 낮은 증착 온도에서의 양호한 결정성, 높은 경도 및 밀도의  $\alpha$ - $Al_2O_3$  코팅 층의 증착 및 제어된 성장을 허용하기 위해 두 반응 가스 조건, 즉 0.5 내지 2.5 의  $H_2O / AlCl_3$  의 비 및 200 내지 3000 의  $H_2 / AlCl_3$  의 비가 동시에 충족되어야 한다.
- [0037] 본 발명의 프로세스는 불안정한 또는 덜 안정적이거나 또는 취화 또는 더 높은 온도에서의 임의의 다른 불리한 변화에 민감한 기재 및/또는 아래의 추가의 층 위에  $\alpha$ - $Al_2O_3$  코팅 층의 증착을 허용한다. 동시에, 본 발명의 프로세스는 수 마이크로미터 두께의 내마모성 층들의 제조를 경제적으로 가능하게 하기에 충분히 높은 증착 속도를 제공한다.
- [0038] 본 발명의 프로세스는 통상적으로 사용되는 산업용 CVD 장비 설계에 적합하며,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  코팅 층의 증착은 다층 코팅 구조의 추가 코팅 층과 동일한 증착 런으로 수행될 수 있으며, 이는 코팅된 절삭 공구의 대량 생산에 있어서 비용과 시간 효과적이다. 중간 PVD 증착들과 같은 별개의 제조 단계가 필요하지 않다.
- [0039] 본 발명의 프로세스에 의해 제조된  $\alpha$ - $Al_2O_3$  코팅 층은 높은 결정성, 높은 경도 및 밀도를 나타내므로 양호한 내마모성 및 기계적 특성을 제공한다.
- [0040] 고온에서의  $\alpha$ - $Al_2O_3$  코팅 층의 증착을 위한 종래의 프로세스와 비교하여, 본 발명의 프로세스는 상당히 더 낮은 온도에서 수행되어, 더 낮은 에너지 소비 및 잠재적으로 더 낮은 생산 비용을 초래한다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착은 3 내지 50 mbar, 또는 3 내지 30 mbar, 또는 3 내지 20 mbar, 또는 3 내지 15 mbar 의 총 압력에서 수행된다.
- [0042] 총 압력이 너무 낮으면, 증착 속도가 감소할 수도 있다. 또한, 부식성 전구체들 및 부산물들을 배기하면서 프로세스 진공의 생성은 극도로 높은 기술적 및 재정적 리소스들을 요구할 수도 있다.
- [0043] 총 압력이 너무 높으면, 순수한 또는 거의 순수한 알파 상이 수득되지 않는다. 또한, 더 높은 반응성 가스 분압들은 원하지 않는 가스 상 반응들을 초래할 수도 있고, 콤팩트한 층들을 초래하지 않을 수도 있다.

- [0044] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 프로세스 가스 조성물에서 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착에서, CVD 반응기에 도입될 때,  $H_2O / AlCl_3$  의 비는 0.7 내지 2.0, 또는 0.8 내지 1.5 이다. 이러한 범위의  $H_2O / AlCl_3$  의 비가 반응기 내의 코팅 두께 분포의 균질성을 개선할 수 있다는 것이 관찰되었다.
- [0045] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 프로세스 가스 조성물에서 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착에서, CVD 반응기에 도입될 때,  $H_2 / AlCl_3$  의 비는 500 초과, 또는 800 초과, 또는 1200 초과, 또는 1400 초과, 또는 1600 초과이다.
- [0046]  $H_2 / AlCl_3$  의 더 높은 비는 알파 상  $Al_2O_3$  증착의 순도 및 반응기 내에서 더 균질한 코팅 두께 프로파일을 더 개선할 수도 있다는 것이 관찰되었다.
- [0047] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착에서, CVD 반응기에 도입될 때 프로세스 가스 조성물은  $AlCl_3$ ,  $H_2O$  및  $H_2$  로 이루어지거나, 프로세스 가스 조성물은 황 소스, 바람직하게는  $H_2S$  를 프로세스 가스의 2 부피% 까지의 양으로 추가로 함유한다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, CVD 반응기에 도입될 때 프로세스 가스 조성물은 추가의 HCl을 함유하지 않는다. 그러나, 본 발명은, 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착에서, CVD 반응기에 도입될 때 프로세스 가스 조성물은 프로세스 가스 중  $AlCl_3$  의 부피량의 10배 이하의 양으로 HCl을 추가로 함유하는 실시형태들을 포함한다.
- [0049] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 증착 프로세스는 알파 상  $Al_2O_3$  코팅층 아래에 추가 층들의 증착, 즉 다층 구조의 증착을 포함한다. 추가의 층은 바람직하게는 탄화물, 질화물, 산화물, 탄질화물 및 산화탄질화물 (oxycarbonitride) 로부터 선택되는 하나 이상의 Ti 및/또는 Ti+Al 화합물 층을 포함한다. 추가의 Ti 및/또는 Ti+Al 화합물 층을 포함하는 추가의 층은 코팅의 접착성을 개선하고/하거나  $\alpha-Al_2O_3$  코팅 층 및/또는 추가의 층의 바람직한 결정학적 배향 또는 텍스처를 촉진하고/하거나 전체 코팅 구조의 내마모성에 기여하고 개선하기에 적합할 수도 있다.
- [0050] 하나의 바람직한 예에서, 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층 아래에 증착된 층은 티타늄 질화물(TiN) 하부 층, 이어서 티타늄 탄질화물(TiCN), 티타늄 알루미늄 탄질화물(TiAlCN) 및 티타늄 알루미늄 질화물(TiAlN)로부터 선택된 하나 이상의 후속 층, 선택적으로 이어서 본 발명에 따른 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층 바로 아래의 접합 층의 층 시퀀스를 포함하고, 이 접합 층은 바람직하게는 티타늄 탄질화물(TiCN) 또는 티타늄 알루미늄 탄질화물(TiAlCN)을 포함한다. 본 발명의 일 실시형태에서, TiCNO 또는 TiAlCNO 서브층을 증착하거나 또는 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착 전에 접합 층의 TiCN 또는 TiAlCN에 산화 단계를 수행함으로써, 접합 층은 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층 바로 아래 또는 전이 영역 근처에서 TiCN 또는 TiAlCN의 산화된 상태를 포함한다. 산화된 상태의 제공은 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 접착을 더 개선할 수도 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 증착 프로세스는 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착 전에 산화 단계를 포함한다. 바람직하게는, 산화 단계는  $Al_2O_3$  코팅 층 아래에 증착된 Ti 및/또는 Ti+Al 화합물 층에 적용된다. 산화 단계의 적용이 후속 증착된 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 접착을 개선하는 데 적합할 수도 있다는 것이 발견되었다.
- [0052] 바람직하게는, 산화 단계는 약 2 내지 20분, 바람직하게는 약 3 내지 15분의 시간 동안 산화제로서  $H_2O$  의 존재 하에 수행된다. 일 실시형태에서, 산화 단계의 온도는 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층의 증착을 위해 적용된 온도와 대략 동일하거나  $\pm 50^\circ C$ 이다.
- [0053] 본 발명은 또한 초경합금, 서멧 또는 입방정 질화붕소 기반 세라믹 재료의 기재 및 단층 또는 다층 내마모성 경질 코팅으로 이루어진 칩-형성 금속 기계가공용 표면-코팅된 절삭 공구를 포함하며, 경질 코팅의 층들은 본 명세서에 규정된 바와 같은 화학 기상 증착(CVD) 프로세스에 의해 증착되는 적어도 하나의 알파( $\alpha$ ) 상  $Al_2O_3$  코팅 층을 포함한다.
- [0054] 본 발명의 절삭 공구는, 기재 및/또는  $Al_2O_3$  코팅 층 아래의 추가의 층들이 고온 증착 또는 처리 단계로 인한 구

조적 변화 및 열화를 겪지 않는다는 점에서, 고온에서 적어도 하나의 통상적으로 생성된 알파( $\alpha$ ) 상  $Al_2O_3$  코팅 층을 갖는 절삭 공구와 구별된다. 따라서, 본 발명의 절삭 공구는, 본 발명의 증착 프로세스로 인해, 향상된 기계적 특성 및 내마모성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 프로세스가 상당히 더 낮은 온도에서 수행되기 때문에, 본 발명의 절삭 공구는 고온에서 통상적으로 제조되는 적어도 하나의  $\alpha-Al_2O_3$  코팅 층을 갖는 비교가능한 절삭 공구에 비해 더 낮은 비용 및 더 적은 리소스 소비로 제조될 수 있다.

[0055] 본 발명의 표면 코팅된 절삭 공구의 일 실시형태에 있어서, 본 발명 프로세스에 의해 증착된 적어도 하나의 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층은 2000 HV 초과, 또는 2300 HV 초과의 비커스 경도 HV0.01을 갖는다.

[0056] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 표면-코팅된 절삭 공구의 내마모성 경질 코팅은 알파 상  $Al_2O_3$  코팅 층 아래에 하나 이상의 Ti 및/또는 Ti+Ti 화합물 층을 더 포함하고, Ti 및/또는 Ti+Ti 화합물 층은 탄화물, 질화물, 산화물, 탄질화물 및 산화탄질화물로부터 선택된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0057] **재료 및 방법**

[0058] X선 회절 (XRD) 측정

[0059] X선 회절 측정은  $CuK\alpha$ -복사를 사용하는 GE Sensing and Inspection Technologies 의 XRD3003 PTS 회절계에서 수행되었다. X선관은 40 kV 및 40 mA 에서 초점 맞춰 작동되었다. 고정 크기의 측정 구경을 갖는 폴리 카필러리 표준 렌즈를 사용하는 평행 빔 옵틱을 일차 측 (primary side) 에 사용하였고, 이로써 샘플의 조사 영역은 샘플의 피복면 넘어 X선 빔의 스퍼오버 (spillover) 를 회피하도록 규정되었다. 이차 측 (secondary side) 에서,  $0.4^\circ$  의 발산을 갖는 평행 판 콜리메이터 및  $25\ \mu m$  두께의  $NiK\beta$  필터가 사용되었다. 층 두께에 따라,  $Al_2O_3$  상의 확인을 위한 회절 측정은  $\omega = 1^\circ$  의 일정한 입사각에서  $2\theta$  스캔에 의해 또는  $0.04^\circ$  의 증분으로  $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  의 각도 범위 내에서 대칭  $\theta-2\theta$  스캔에 의해 수행되었다.

[0060] 미소경도 측정

[0061] 미소경도는 비커스 경도 시험으로 측정되었다. 이 목적을 위해, 다이아몬드 피라미드 ( $136^\circ$  의 면각 (interfacial angle)을 가짐, 비커스 피라미드) 가 규정된 시험 하중으로 층 내로 가압되었다. DIN EN ISO 4516에 따라, 매끄러운 칼로트 그라인드가 시험을 위해 사용되었다. 측정에 대한 표면 효과를 최소화하기 위해 매끄러운 표면이 필요하다. 압자는 압흔 깊이가 층 두께의 1/10 미만인 것을 보장하도록 코팅의 외부 영역에 배치된다. 압자의 나머지 임프레션의 대각선은 광학적으로 측정되었다. 압입 및 측정을 수행하기 위해, 광 현미경 상에 설치된 MHT-10 (Anton Paar)을 사용하였다. 경도는 하기 식 (F는 테스트 부하이오, d는 대각선 길이의 평균임) 에 따라 2개의 대각선 길이의 평균을 사용하여 소프트웨어에 의해 계산되었다:

[0062] 
$$HV = 0.1891 * \frac{F}{d^2}$$

[0063] 칼로트 연삭 (Calotte Grinding)

[0064] 코팅 두께 및 접착력을 평가하기 위해 칼로트 연삭을 사용하였다. 볼 크레이터링 셋업의 경사진 자기 홀더 상에 인서트를 배치하였다.  $3\ \mu m$  수계 다이아몬드 현탁액 (Struers, DP-Lubricant Green) 의 액적으로 습윤되고 500 rpm 초과로 구동 샤프트에 의해 구동되는 회전하는 30 mm 강 볼에 의해 코팅 및 기재 재료에서 구형 칼로트를 연삭하였다. 기재 재료 중의 칼로트 직경이 대략 600 ~ 1100  $\mu m$  에 도달했을 때 연삭 프로세스를 중단하였다. 칼로트의 기하학적 형상을 고려한 두께 측정은 LOM (light optical microscopy) 을 사용하여 전용 소프트웨어에 의해 수행되었다.

[0065] "A" 접착력

[0066] "A" 접착력은 아래에 있는 층에 대한  $\alpha-Al_2O_3$  층의 접착력을 정의한다. "A" 접착력은 연마된 칼로트 연삭 표면들 상에서 LOM 관찰에 의해 평가되었고, 1.0 (= 완벽한 접착력) 내지 3.0 (= 접착력 없음) 의 스케일로 시각적으로 분류되었다. 층들/서브층들의 계면들에서 "A" 접착력에 대한 기준은 다음과 같다:

[0067] A = 1: 계면들에서 브레이크아웃이 관찰되지 않거나 무시가능하고, 계면 라인은 온전하다.

[0068] A = 2: 계면에서 사소한 브레이크아웃이 관찰될 수 있으며, 총 계면 라인의 약 51 ~ 80% 가 열화 없이 존재한다.

[0069] A = 3: 계면에서 주요한 브레이크아웃 또는 연속적인 박리가 관찰될 수 있으며, 칼로트 내의 계면 라인의 50 ~ 100 % 가 열화된다.

[0070] 절삭 시험 (밀링)

[0071] 여기서 다음의 절삭 데이터를 사용하여 785 N/mm<sup>2</sup> 의 인장 강도를 갖는 42CrMo4 강의 밀링 작업에서 코팅된 절삭 공구를 시험하였다:

[0072] 절삭 속도 v<sub>c</sub>: 180 m/min

[0073] 절삭 이송, f: 0.2 mm/회전

[0074] 절삭 깊이, a<sub>p</sub>: 3 mm

[0075] 절삭 폭, a<sub>e</sub>: 98 mm

[0076] 반경방향 오버행, u<sub>e</sub>: 5 mm

[0077] 치형부 수: 1

[0078] 인서트 지오메트리: SPHW120408

[0079] (절삭 유체 없음)

[0080] CVD 코팅

[0081] 아래에 제공된 예들의 CVD 코팅들은 WC-Co기반 초경합금 절삭 공구 기재 상에 행해졌다. 본원의 예들에서, 2가지 상이한 유형의 CVD 장비, 즉 실험실 규모 및 산업적 규모의 CVD 장비가 사용되었다.

[0082] 반응기 내로 공급되는 가스의 부피는 ml<sub>n</sub>/min (normal milliliter per minute), l<sub>n</sub>/min (normal liter per minute) 또는 sccm (standard cubic centimeter per minute) 으로 유동하도록 캘리브레이션된 질량 유동 제어 유닛에 의해 제어되었으며, 이는 제조자 (Bronkhorst) 에 의해 주어진 기술 데이터에 따라 모두 0°C 및 1.013 bar (abs.) 의 조건을 지칭한다. 증발된 H<sub>2</sub>O 의 부피를 제어하였고, 후술하는 바와 같이 sccm 단위로 전환하였다. AlCl<sub>3</sub> 를 원 위치에 생성하였고, 고온에서 HCl 가스로 Al 펠릿을 염소화하는 기술적으로 및 산업적으로 통상적인 기법을 사용하여 증발시켰다. 알루미늄 산화물의 열적 CVD 의 문헌에서 통상적인 것처럼, 염소화 반응 Al + 3 HCl → AlCl<sub>3</sub> + 1.5 H<sub>2</sub> 가 거의 순간적으로 및 정량적으로 진행되어, 삼염화알루미늄의 단량체 분자만을 생성하는 것이 합리적으로 가정된다. 따라서 본원에 주어진 프로세스 가스 조성들 및 부피비들은 AlCl<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub> 유동들을 고려한다.

[0083] 본원에 설명된 장비 및 작동 예들에서, 프로세스 가스 혼합물은 2개의 별개의 가스 입구들에 의해 반응기 내로 도입된다. AlCl<sub>3</sub>, 선택적으로 추가의 HCl 및/또는 황 함유 가스들 및 H<sub>2</sub> 는 하나의 입구를 통해 공급되고, H<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub> 의 잔부는 다른 입구를 통해 공급된다. 그러나, 본 발명은 반응기 설계 및 가스 공급 시스템의 특정 셋업에 제한되지 않는다.

[0084] 장비 "A"는 79 mm의 내부 직경, 800 mm의 수평 길이 및 대략 6 리터의 내부 체적을 갖는 Inconel 로 제조된 실험실 규모의 수평 유동 고온 벽 CVD 반응기이다. 기재 온도는 유형 K 열전대에 의해 제어된다. 반응 가스들은 별도의 가스 입구들에 의해 반응 구역 내로 도입된다. 장비 A는 후술하는 본 발명 작동 예들 및 비교 예들의 일부의 CVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 제조를 위해 사용되었다. 이 장비의 H<sub>2</sub>O 증발기에서, 제어된 압력 및 온도에서 액체 물을 통해 H<sub>2</sub> 캐리어 가스를 버블링함으로써 물을 증발시켰다. sccm 단위의 증발된 H<sub>2</sub>O 가스 유동은 다음과 같이 계산된다:

[0085] 
$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \times p}{p_v - p(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{1}{R \times T_0} \times V_m \times V(\text{carrier gas})$$

- [0086] 여기서
- [0087]  $v(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$  의 가스 유동 [ml/min] =  $\text{H}_2\text{O}$  의 가스 유동 [sccm]
- [0088]  $p(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$  의 증기 압력 [Torr]
- [0089]  $p =$  정상 압력 760 [Torr]
- [0090]  $p_v =$  증발기 내 압력 [Torr]
- [0091]  $R =$  보편 몰 가스 상수 62.32 [l Torr mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]
- [0092]  $T_0 =$  기준 온도 273.15 [K]
- [0093]  $V_m =$  몰 부피 22.4 [l mol<sup>-1</sup>]
- [0094]  $V(\text{carrier gas}) =$  증발기 내로 도입된 가스 스트림 캐리어 가스 [ml/min]
- [0095] 장비 "B"는 1580 mm 의 내부 반응기 높이, 500 mm 의 내부 반응기 직경 및 약 300 리터의 내부 체적을 갖는 산업용 크기의 반경방향 유동 CVD 코팅 챔버이다. 반응 가스는 중심 가스 입구 파이프를 통해 반응기 내로 공급되었고, 기재 보디들 위에 본질적으로 반경방향 가스 유동을 제공하기 위해 입구 파이프를 따라 분포된 개구들을 통해 반응 구역 내로 도입되었다. 장비 B는 후술하는 본 발명 작동 예들 및 비교 예들의 일부의 CVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 제조를 위해 사용되었다. 이 장비의 H<sub>2</sub>O 증발기에서, 물은 감소된 압력 하에 100°C 에서 H<sub>2</sub> 캐리어 가스 스트림 내로 액체 물을 분무함으로써 증발되었다. 증발량은 g/h 단위로 캘리브레이션된 액체 질량 유동 제어기에 의해 제어되었으며, 이로부터 sccm 단위의 가스 부피 유동은 정상 조건 0°C 및 1.013 bar(abs.)에서 H<sub>2</sub>O 의 몰 질량 및 이상 기체 부피를 사용하여 계산된다.
- [0096] 반응기 내로 도입되는 프로세스 가스 조성의 부피비는 sccm 단위의 상기한 가스 유동을 지칭한다.
- [0097] 달리 나타내지 않는 한, 본원의 예에서, 반응기는 대략 그 최대 용량까지 인서트로 충전되었고, 이에 의해 조사될 샘플 인서트가 반응기 내의 다양한 상이한 위치에 분포되었고, 반응기 내의 나머지 샘플 위치는 각각의 반응기 내의 풀 스케일 증착 조건 및 부피 사용을 가능한 한 가깝게 시뮬레이션하기 위해 "스크랩" 인서트로 충전되었다.
- [0098] 예
- [0099] 증착
- [0100] 본 명세서에서 제조된 본 발명에 I1 내지 I16 및 비교예 C1 내지 C13 및 CWG1에 대해, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 증착 전에, 장비 B 를 사용하여 기재를 약 0.6 μm 두께의 TiN 베이스 층 및 약 5.4 μm 두께의 TiCN 층으로 사전 코팅하였다. 이 증착에 대한 프로세스 파라미터들 및 반응 가스들은 표 1에 표시된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 증착 전에 TiN 및 TiCN 의 증착은 동일한 프로세스 조건 하에서 그리고 동일한 장비에서 모두 수행되어, 예들을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착 조건의 변형에 관하여 비교 가능하게 하였다.
- [0101] 본 발명에 I1 내지 I16 및 비교예 C1 내지 C13 및 CWG1에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 증착을 위한 프로세스 파라미터 및 반응 가스를 표 2에 나타낸다. 본 발명 및 비교 예 중 일부(표시된 경우)에서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 증착 전에 TiCN 층에 산화 단계가 적용되었다. 장비 A에서의 산화는 12 sccm의 고정된 H<sub>2</sub>O 유동에서, 그리고 장비 B에서는 1333 sccm의 고정된 H<sub>2</sub>O 유동에서, 표 2 에서 각각 "Ox-Time" 및 "Ox-Temp" 에 나타낸 바와 같은 온도에서 그리고 시간 동안 수행되었다.
- [0102] 비교예 CWG1 및 CWG2 에서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + CO 로부터 물-가스 시프트 반응을 적용하여 증착되었다. 비교예 CWG1 에 대한 반응기 내로 도입되는 층 시퀀스, 프로세스 파라미터 및 반응 가스는 표 1 및 표 2 에 포함되는 반면, 비교예 CWG2 (장비 B 에서 제조됨) 에 대한 층 시퀀스, 프로세스 파라미터 및 반응 가스는 표 3 에 나타낸다.

[0103] 표 4 는 발명에 (I1 내지 I16) 및 비교예 (C1 내지 C13, CWG1 및 CWG2) 의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 측정된 파라미터를 나타낸다.

[0104] 표 5 는 발명에 및 비교예의 절삭 시험 결과를 나타낸다. 각각의 예에 대해, 밀링 시험에서 4개의 절삭 예지가 사용되었다. 800 mm, 1600 mm, 3200 mm, 4800 mm 및 5600 mm 의 밀링 경로 후에 밀링 작업을 중단하여, 플랭크 마모 폭(Vb), 최대 플랭크 마모 폭(Vb<sub>max</sub>) 및 빗형 균열 수 (빗형 균열) 인 마모 마크를 평가하였다.

각각의 절삭 예지는 0.30 mm 초과와 최대 플랭크 마모 폭 Vb<sub>max</sub> 에 도달할 때까지 사용되었다. 표 5 는 각각의 변형예의 절삭 예지에 대한 마모 데이터를 열거하고, 이는 가장 불량한 내마모성, 즉 Vb<sub>max</sub> > 0.30 mm 에 도달하는 가장 짧은 밀링 길이를 나타내었고, 동일한 측정 간격에서 몇몇 예지가 0.3 mm 를 초과하는 경우에 가장 큰 마모 폭을 가졌다.

표 1

표 1: 샘플 II 내지 I16 및 C1 내지 C13 및 CWG1 상에 TiN 베이스 층 및 TiCN 층의 증착 동안 프로세스 파라미터 및 반응 가스

증유형	온도 [°C]	압력 총 [mbar]	시간 [min]	두께 [μm]	H <sub>2</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	TiCl <sub>4</sub> [sccm]	CH <sub>3</sub> CN [sccm]	HCl [sccm]
TiN (베이스 층)	885	400	70	0.6	33333	33333	1670	---	---
TiCN	885	55	230	5.4	105000	10000	3070	833	10000

[0105]

[0106] TiN 베이스 층 위에 TiCN 층의 증착에서, TiCl<sub>4</sub> 및 CH<sub>3</sub>CN 의 가스 스트림 각각은 TiN 베이스 층에 대한 속도 (TiCl<sub>4</sub> = 1670 sccm; CH<sub>3</sub>CN = 0 sccm) 로 시작하였고, 각각 표 1 에 나타난 값까지 5000 sccm/분으로 선형 방식으로 연속적으로 증가되었다.

표 2

표 2: 발명 및 비교 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 증착 동안 프로세스 파라미터 및 반응 가스

샘플	장비	온도 [°C]	압력 [mbar]	시간 [min]	AlCl <sub>3</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> O [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> S [sccm]	CO <sub>2</sub> [sccm]	HCl [sccm]	Ox 시간 [min]	Ox 온도 [°C]	H <sub>2</sub> O/AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S/AlCl <sub>3</sub>
I1	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	0.5	---	---	---	---	1.000	1833	0.417
I2	A	800	10	180	1.20	2.40	2200	1	---	---	---	---	2.000	1833	0.833
I3	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	---	---	1.000	1833	---
I4	A	800	10	180	1.20	2.40	2200	1	---	---	5	800	2.000	1833	0.833
I5	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	800	1.000	1833	---
I6	A	800	10	180	1.20	1.20	1800	---	---	---	5	800	1.000	1500	---
I7	A	750	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	750	1.000	1833	---
I8	A	850	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	850	1.000	1833	---
I9	A	900	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	900	1.000	1833	---
I10	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	10	---	---	---	---	1.000	1833	8.333
I11	B	850	10	360	167	167	335333	---	---	---	10	850	1.000	1341	---
I12	B	800	10	360	250	250	335333	---	---	---	10	800	1.000	1341	---
I13	B	775	10	360	250	250	335333	---	---	---	10	775	1.000	1341	---
I14	B	700	10	360	250	250	335333	---	---	---	10	700	1.000	1341	---
I15	B	700	10	360	250	250	335333	---	---	---	10	800	1.000	1341	---
I16	B	650	10	360	250	250	335333	---	---	---	10	650	1.000	1341	---

[0107]

표 2 (계속): 발명 및 비교 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 증착 동안 프로세스 파라미터 및 반응 가스

샘플	장비	온도 [°C]	입력 총 [mbar]	시간 [min]	AlCl <sub>3</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> O [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> S [sccm]	CO <sub>2</sub> [sccm]	HCl [sccm]	Ox 시간 [min]	Ox 온도 [°C]	H <sub>2</sub> O/ AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> / AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S/ AlCl <sub>3</sub>
C1	A	800	10	120	26.70	27.70	1800	---	---	---	---	---	1.037	67	---
C2	A	800	10	120	6.70	6.90	850	---	---	---	---	---	1.030	127	---
C3	A	800	10	120	26.70	27.70	1700	10	---	---	---	---	1.037	64	0.375
C4	A	800	10	120	13.30	13.90	1700	10	---	---	---	---	1.045	128	0.752
C5	A	800	10	180	1.20	3.60	2200	1	---	---	---	---	3.000	1833	0.833
C6	A	800	10	180	1.20	3.60	2200	3.6	---	---	---	---	3.000	1833	3.000
C7	A	800	10	120	26.70	1.20	2200	---	---	---	8	900	0.045	82	---
C8	A	800	10	120	26.70	1.20	2200	3	---	---	8	900	0.045	82	0.112
C9	A	800	10	180	26.70	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.045	82	0.375
C10	A	800	10	180	13.33	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.090	165	0.750
C11	A	800	10	180	6.67	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.180	330	1.499
C12	A	800	10	180	3.33	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.360	661	3.003
C13	A	800	10	180	13.33	1.20	2200	4.98	---	---	---	---	0.090	165	0.374
CWG1	A	1000	65	180	80	---	5500	15	60	25	3	1000	0.000	68.8	0.188

[0108]

표 3

표 3: 샘플 CWG2 의 증착을 위한 프로세스 파라미터 및 반응 가스

증유형	온도 [°C]	압력 총 [mbar]	시간 [min]	두께 [µm]	H <sub>2</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	TiCl <sub>4</sub> [sccm]	CH <sub>3</sub> CN [sccm]	CH <sub>4</sub> [sccm]	AlCl <sub>3</sub> [sccm]	CO <sub>2</sub> [sccm]	CO [sccm]	H <sub>2</sub> S [sccm]	HCl [sccm]
TiN (베이스 층)	900	160	51	0.5	52500	35000	880	---	---	---	---	---	---	---
TiCN (단계 1)	900	75	90	9.0	50000	18000	1530	420	---	---	---	---	---	---
TiCN (단계 2)	900	70	240		68000	6000	1530	530	---	---	---	---	---	---
BL-1	1000	400	20	1.5	40000	15000	1120	---	2000	---	---	---	---	1000
BL-2	1000	70	4		70000	10000	1250	---	---	---	---	---	---	1000
BL-3	1000	70	14		70000	10000	1170	330	---	---	---	---	---	1000
BL-4	1000	70	6		46500	20000	1930	430	---	---	360	---	2000	---
BL-5	1000	70	14		46500	20000	1930	---	---	---	300	---	3000	---
BL-6	1000	45	10		62500	---	---	---	---	---	300	---	---	---
산화	1000	55	6	---	36000	20000	---	---	---	---	2000	5000	---	---
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (단계 1)	1000	55	30	6.0	66500	---	---	---	---	1000	2000	1000	---	1000
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (단계 2)	1000	75	320		125000	---	---	---	---	---	1000	3600	---	380

"BL" = 결합 층 (6 서브층들의 다층)

표 4

표 4: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 측정된 파라미터

샘플	층 두께 [μm]	증착 속도 [μm/h]	경도 [HV0.01]	"A" 접착력 [1-3]	XRD 코멘트
I1	2.7	0.90	2695	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 거의 없음; 작은 알루미늄 황화물 피크들
I2	4.6	1.53	2439	2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 없음; 매우 작은 알루미늄 황화물 피크들
I3	2	0.67	2463	2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I4	1.5	0.50	2472	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I5	1.1	0.38	2634	2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I6	3.9	1.29	2574	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I7	1.1	0.36	2567	2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I8	1.4	0.46	2637	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I9	1.2	0.40	2612	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I10	2.8	0.93	2645	2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I11	4.9	0.82	n.m.	1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I12	7.9	1.32	n.m.	1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I13	7.7	1.28	n.m.	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I14	7.8	1.30	n.m.	1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
I15	9.1	1.52	n.m.	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 거의 없음
I16	8.5	1.42	n.m.	1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 거의 없음

[0110]

표 4 (계속): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 측정된 파라미터

샘플	층 두께 [μm]	증착 속도 [μm/h]	경도 [HV0.01]	"A" 접착력 [1-3]	XRD 코멘트
C1	3.8	1.90	n.p.m.	2.5	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 분말 층
C2	0.6	0.30	n.p.m.	3	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 거의 없음
C3	14.8	7.40	n.p.m.	3	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 분말 층
C4	13.7	6.85	1893	2	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C5	2.8	0.93	2130	3	단지 γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C6	2.8	0.93	2097	2	단지 γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C7	3.9	1.90	2402	1.5	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 혼합물
C8	5.5	2.70	681	2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
C9	2.8	0.93	2510	2	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 혼합물; 강한 알루미늄 황화물 피크
C10	8.8	2.93	841	2.5	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 혼합물; 강한 알루미늄 황화물 피크
C11	5.6	1.87	948	2.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 혼합물; 강한 알루미늄 황화물 피크
C12	1.6	0.53	2684	2.5	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 혼합물; 작은 알루미늄 황화물 피크
C13	3.0	1.00	2236	2.5	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 혼합물; 매우 강한 알루미늄 황화물 피크
CWG1	3.0	1.00	2542	1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출
CWG2	6.0	1.20	n.m.	1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 추가의 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 미검출

"n.m." = 미 측정; "n.p.m." = 측정 불가능

[0111]

표 5

표 5: 질삭시험 데이터

선삭 경로 영분	800 mm			1600 mm			3200 mm			4800 mm			5600 mm		
	Vb	Vb <sub>max</sub>	빔형 균열	Vb	Vb <sub>max</sub>	빔형 균열	Vb	Vb <sub>max</sub>	빔형 균열	Vb	Vb <sub>max</sub>	빔형 균열	Vb	Vb <sub>max</sub>	빔형 균열
I1	0.08	0.15	0	0.12	0.16	1	0.16	0.27	4	0.21	0.66	6			
I2	0.11	0.14	0	0.12	0.21	1	0.15	0.30	2	0.24	0.90	6			
I3	0.06	0.10	1	0.08	0.15	1	0.12	0.24	1	0.15	0.30	1	0.15	0.32	1
I4	0.09	0.15	0	0.11	0.24	1	0.12	0.27	2	0.13	0.34	2			
I10	0.10	0.18	0	0.12	0.18	0	0.14	0.21	0	0.16	0.31	0			
C10	0.05	0.15	0	0.10	0.94	0									
C11	0.06	0.12	0	0.11	0.31	0									
C12	0.07	0.14	1	0.13	0.85	1									

[0112]