(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C23C 16/26

(45) 공고일자 2003년07월22일
(11) 등록번호 10-0374975
(24) 등록일자 2003년02월21일

(21) 출원번호	10-1996-0702160	(65) 공개번호	특1996-0705958
(22) 출원일자	1996년04월26일	(43) 공개일자	1996년11월08일
번역문제출일자	1996년04월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1994/03562	(87) 국제공개번호	WO 1995/12009
(86) 국제출원일자	1994년10월28일	(87) 국제공개일자	1995년05월04일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남 슬로베니아 라이베리아 트리니다드토바고 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 케냐 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 키르기즈 몰도바 타지키스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투칼 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		

(30) 우선권주장	3267/93 1993년10월29일 스위스(CH) 3268/93 1993년10월29일 스위스(CH)
(73) 특허권자	어낵시스 발처스 악티엔게젤샤프트 리히텐쉬타인공국, 발처스 에프엘-9496
(72) 발명자	요한 카르너 오스트리아 A-6800 펠드키르쉬 레흐러 프릭스트라쎄 10A/톱 10 에리히 버그만 스위스 CH-8887 멜스 암플라츠 5 마우로 페트라지니 리히텐슈타인 FL-9492 엣센 카프스트라쎄 378 잉그리드 라이넥 스웨덴 S-141 72 후딩게 리프베겐 3 마츠 이. 죠스트랜드 스웨덴 S-164 78 키스타 이마트라가탄 328
(74) 대리인	김학제

심사관 : 김형근

(54) 코팅된물체와그의제조방법및사용법

명세서

<1> 본 발명은 다상의 재료(multiphase material)로 이루어진 기체(base body)와 최소한 1개의 다이아몬드층을 포함하는, 최소한 부분적으로 코팅된 물체(coated body)에 관한 것이다. 또한 본 발명은 그의 제조방법 및 사용방법에 관한 것이다.

<2> 부록A에 이에 관한 설명이 추가된다.

<3> 정의:

<4> 1. 다상 재료로 이루어진 기체(Body of multiphase material):

<5> 다상 재료란 동일 또는 상이한 화합물에 속하는 여러 상(phase)의 재료로 이루어진 재료이다. 상이한 화합물의 경우에는 한 가지 원소를 공동으로 포함할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 이러한 다상 재료의 예로는 경화된 강철, 서어멧(cermet) 또는 초경합금(超硬金屬)을 들 수 있다.

<6> 2. 중간상(interphase):

<7> 다상 재료로 이루어진 기체 위에 다이아몬드층이 부가된다면, 기체와 다이아몬드층 사이에 소위 '중간상(interphase)' 이라는 것이 형성된다. 수 마이크로미터 또는 그보다 더 얇을 수도 있는 이러한 중간상은 기체의 재료뿐만 아니라 다이아몬드층의 재료도 포함하는데, 기체의 코팅된 표면에 대해 수직방향으로 이동할수록 각 재료의 농도가 변한다. 따라서 중간상의 재료 조성은 기체층 또는 다이아몬드층의 재

료 조성과는 구별된다.

<8> 이것과 구분되는 개념에 대한 설명:

<9> 3. 중간층(Intermediate Layer)

<10> 기체 재료 및 다이아몬드층의 재료를 포함하지 않는 층이다.

<11> 4. 준금속(Metalloid)

<12> 준금속이란 비금속 또는 반금속(semi-metal)으로서, 예컨대, B, Si, Ge, S 또는 P를 의미한다.

<13> 다상의 재료로 이루어진 기체에 다이아몬드층을 적용하여 다이아몬드 코팅층을 형성하는 현재까지 알려진 방법은 극소수에 불과하다. 1993년 7월에 발간된 J.D. de Stefani의 저서 "Tooling and Production"의 27페이지에는 이러한 시도와 관련된 문제점들에 대해 언급되어 있다.

<14> 다이아몬드 코팅체의 접착력을 향상시키기 위해, 다이아몬드의 적층 이전에 단일의 기체의 표면에 단상(single-phase) 중간층, 즉 특정한 재료로 이루어진 적어도 일부의 원자층(atomic layers)을 제공하는 시도가 있었다. 예를 들어, 유럽 특허출원 제 0 166 708호에서는 다이아몬드층의 접착력을 높이기 위해 다이아몬드층을 적층하기 전에 접착력을 증가시키는 중간층을 적층시키는 방법을 제안하고 있다. 따라서, 중간층의 정의에 부합되게, 기체의 재료 및 다이아몬드층 재료와 상이한 재료가 선택된다. 중간층 재료로는 주기율표의 IVb-VIb족에 속하는 금속을 사용하고, 바람직하기로는 Ti 또는 상기 금속 또는 금속의 카바이드, 질소화물, 카보나이트리드(carbonitride), 산화카바이드, 산화물 또는 붕소화물 등이 사용된다.

<15> 추가로 유럽특허출원 0 384 011호를 참고할 수 있다.

<16> 중간층을 적층시킴으로써 접착력을 개선할 수 있다는 것은 이미 증명되었다. 그러나, 우수한 내마모성을 보장하기 위해서는 우수한 접착력뿐만 아니라 우수한 연성(ductility) 및 우수한 전단강도(shear strength)와 같은 특성도 필요하다. 상술한 요구에 부합되도록 다이아몬드층 뿐만 아니라 기판의 특성도 개선되어야 한다. 추가적으로 중간층을 적층할 경우에는 특성의 개선과 관련하여 문제가 복잡해진다.

<17> 예컨대, 전단강도가 특별이 낮은 부분에 금속성 중간층을 적층할 경우에는, 이런 방식으로 코팅된 물체를 특히 절단 공구와 같은 공구로 사용할 경우에는 절단면과 같이 물리적 마찰이 심한 노출 부분의 코팅체 손실이 발생한다. 준금속 중간층의 경우에도 유사한 현상이 일어난다.

<18> 일본특개소 5-65646호에 알려진 바로는, 기체와 다이아몬드층 사이에 금속 화합물로 이루어진 100μ 두께의 중간층을 설치하였다. 따라서 중간층은 기체의 표면코팅 역할을 한다. 이러한 중간층을 삽입함으로써 다이아몬드층의 접착력이 개선되었다고 한다.

<19> 이 외에도 일본특개소 62-61109호 또는 동 62-61108호에 공정 기체(process gas)에 미량의 $AlCl_3$나 $TiCl_4$를 첨가함으로써 기체의 표면 특성, 조면도(roughness) 또는 오염도와 무관하게 다이아몬드층의 결정생성(nucleation)을 이루는 기술이 개시되어 있다. 따라서 상기 혼합된 원소들을 포함하지 않고 적층될 기체에 다이아몬드층이 적층된다. 단상(one-phase) 또는 다상(multiphase) 기체의 다이아몬드 코팅을 다루는 위에서 언급한 문헌들은 주로 상이한 기판 특성을 갖는 기판에서의 결정 생성 문제에 초점을 맞추고 있다. 이들은 내마모성에 대해서는 언급하고 있지 않는데, 이것은 실리콘이 단상 재료가 아니고 높은 내마모성 요구를 충족시키는데 적합할 것으로 생각되는 기판 재료가 아니기 때문이다.

<20> 유럽특허출원 제 0 519 587호에서는 다이아몬드층을 적층하기 이전에 기판 표면(substrate surface)을 화학적으로 부식시키는 방법에 대해 설명하고 있는데, 이러한 기술의 단점은 기체 표면의 경도가 낮고 부식 과정을 제어하기 어렵다는 것이다. 미국특허 제 4,843,039호는 다이아몬드를 코팅하기 이전에 기판의 표면의 Co 농도를 낮추는 방법에 대해 설명하고 있다.

<21> 본 발명의 목적은 내마모성, 접착력, 전단강도 또는 연성(ductility) 등의 특성이 현저하게 개선된 코팅된 물체(body)를 제공하는 것이다.

<22> 이러한 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 물체는 원소 농축이 이루어지지않은 유사한 다이아몬드 코팅된 물체에서의 동일한 원소의 농도 보다 높은 농도로 특정 원소가 중간상에 농축(enrichment)되는 것을 특징으로 한다. 상기 농축 원소(enrichment element)가 기체 또는 다이아몬드층에 포함된 원소가 아니라면 본 발명에 따른 원소의 농도는 유사하게 다이아몬드층으로 코팅된 동일한 기체에서의 이러한 원소 농도보다 높다. 상기 농축 원소가 이미 기체 또는 다이아몬드층에 포함된 원소라면 본 발명에 따른 원소의 농도 분포를 동일하게 농축되지 않은 다이아몬드 코팅된 동일 물체에서의 농도와 비교하여 인식해야 할 것이다.

<23> 다이아몬드 코팅된 다상의 재료로 이루어진 물체의 접착력, 전단강도 및 연성이 복합적으로 작용하는 내마모성은 중간상 내 적어도 하나의 영역에서의 농축원소의 농도를 동일하게 다이아몬드 코팅되었으나, 원소농축이 이루어지지 않은 동일한 물체에서의 해당 원소의 농도 보다 높은 농도로 농축시킴으로써 현저하게 개선될 수 있다.

<24> 종래 기술과 달리, 기체와 다이아몬드층 사이에 중간층을 형성하지 않고 중간상을 선택적으로 변형함으로써 접착력뿐 아니라 내마모성에 영향을 미치는 전단 강도 및 연성의 특성도 개선시킬 수 있거나 또는 최소한 이러한 특성에 불리하게 작용하지는 않았다. 바람직한 구현예에서 다이아몬드층의 두께는 50㎛ 이하, 바람직하게 2㎛에서 30㎛ 사이이다.

<25> 본 발명의 하나의 양상에 따라 코팅된 물체는 원소를 농축하지 않은, 대조군이 되는 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체와 마찬가지로 원소 농축에 의해 전혀 영향을 받지 않는 결정생성 두께(nucleation thickness) 면에서 특징이 있다.

<26> 중간상의 두께는 수 ㎛ 최소 1㎛ 이상)로서, 바람직하게 최대 15㎛까지 허용되는데, 가장 바람직하게는 10㎛ 이하이다.

<27> 농축 원소의 농도 분포는 중간상의 대부분의 영역 전반에 걸쳐서 최소한 본질적으로 일정하게 유지될 수 있고, 이 때 기체가 그러한 원소를 포함하는 경우 기체 재료 내의 해당 원소의 농도와 동일할 수 있다. 이러한 농축 원소가 기체에 거의 존재하지 않는 경우, 이 농축원소의 농도는 초기에는 상승하지만 중간상의 대부분의 영역에서 일정하게 유지될 수 있다. 그러나, 바람직하게 대부분의 경우 중간상에는 농축원소 농도가 최대인 최소 1개의 영역이 존재한다.

<28> 특허청구범위 제 6항에 따라, 원소 농축되지 않고, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체 내의 해당 원소의 농도 보다 0.01% 높을 경우, 바람직하게 0.05%, 더욱 바람직하게 0.5% 그리고 가장 바람직하게 1% 더 높은 농도로 원소를 농축할 경우에 다상 재료로 이루어진, 다이아몬드 코팅된 기체의 내마모성이 현저하게 개선되었음을 알 수 있었다.

<29> 원소 농축이 이루어진 중간상 내의 농축원소의 최고농도가 원소 농축이 이루어지지 않은, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체의 중간상 내의 해당 원소 농도 보다 최고 50%, 바람직하게 2-20% 높은 경우에 내마모성을 월등히 개선할 수 있다.

<30> 현재까지 사용되고 있는 Mg, Al, Cu 같은 금속 농축원소, 특히 Al, 그리고 준금속 B, Si, Ge, S, P가 최적의 농축원소로 특히 자주 사용되고 있다.

<31> 바람직한 구현예에서 기체는 필수 구성원소로서 서로 균일하게 혼합된 형태의 카바이드와 코발트를 포함할 수 있다. 더욱 바람직한 구현예에서 기체의 표면에 인접한 부분의 중간상의 코발트 농도를 줄이고 이러한 지역 다음 지역의 Co 농도를 높였다.

<32> 원소 농축은 최소한 부분적으로 다이아몬드 적층과 동시에 진행된다.

<33> 따라서 동일한 하나의 코팅 반응기(reactor)내에 다이아몬드 적층 공정 직전에 농축 원소를 공급한 후 중단 없이 다이아몬드 적층 공정을 이어서 진행하거나, 농축 원소를 다이아몬드 적층 공정과 동시에 공급한다. 바람직한 과정은 다이아몬드 적층 직전 및 직후 또는 직전에만 원소 농축을 진행하는 것이다.

<34> S. Matsumoto의 저서 'Development of CVD-Diamond Synthesis Technques'(P. 50-58)과 1989년 12월에 개최된 심포지움 ' Proceeding of First International Symposium on Diamond and Diamond-like Films' Vol. 89-12 또는 J.P. Dismukes의 저서 'The Electrochemical Society (1989)'에 언급된 것처럼 다이아몬드 코팅에는 원칙적으로 기존의 모든 방법이 이용될 수 있다.

<35> 기체상(gaseous phase), 특히 준금속 또는 금속 유기 기체 상으로 원소농축이 이루어지므로 원소농축공정 또는 중간상의 조성 변화를 비교적 간단하게 조절할 수 있다. 바람직한 원소농축 방식은 진공코팅 방식, 예컨대, CVD-방식, PVD-방식 또는 PECVD-방식(plasma enhanced chemical vapor deposition)이다.

<36> 바람직한 구현예에서, 원소 농축은 상술한 방법 중에서 PVD-방식으로 행하는데, 이 방식은 증발, 예컨대, 전자빔 증발(electron beam evaporation) 또는 고형기체(solid body)와의 플라즈마 화학 반응(Plasma chemical reaction)을 포함한다. 후자의 방식에서는 고형 기체로 세라믹을 이용하는데, 이것으로부터 최소한 한가지 원소가 기체 형태로 플라즈마 화학 반응에 의해 공정대기 중으로 방출된다.

<37> PVD-방식외에도 본 발명의 원소농축을 위해 플라즈마 화학 반응법도 적합하다. 이 때 금속 유기성 또는 준금속 유기성 기체의 분해를 통해 플라즈마 화학반응이 일어나기도 하고 대부분의 다이아몬드 코팅 중에 공정 대기에 존재하는 활성 원자 형태의 수소(atomic hydrogen)와 세라믹 고형 기체(ceramic solid body)의 반응에 의해 플라즈마 화학반응이 일어나기도 한다.

<38> 본 발명에 따른 방법의 다른 구현예에서 기체(body)의 재료는 카바이드나 코발트를 포함한다. 또 다른 구현예에서는 다이아몬드 코팅 이전에 그리고 원소 농축 이전에 화학적 부식 과정(chemical etching process)이나 소결과정(sintering)을 통해 기체의 표면 영역에서 코발트 결핍이 이루어진다. 기체 표면에서의 코발트 결핍과정은 상술한 바와 같이, 야금 소결 방식(matallurgical sintering method)에 의해 진행되는데, 이 때 기체 내의 결핍층 두께는 5-50㎛ 사이인데, 바람직하게는 10-20㎛이다. 이 때 기체의 코발트 결핍층은 기체 내에 있고 중간상에 있는 것은 아니다.

<39> 가장 바람직한 구현예에서 기체는 5-50㎛(두께의 한계값 포함) 두께의 결핍층을 포함하고, 바람직하게 결핍층의 두께는 10-20㎛이며, 결핍층은 기체의 내측으로 결핍층 다음에 코발트 농축층과 연결되며, 이러한 코발트 농축층의 두께는 바람직하게 50-500㎛이고, 가장 바람직하게는 50-150㎛이다(한계값 포함). 코발트 농축층의 코발트 농도는 변형되지 않은 원래의 기체 재료의 바인더 상(binder phase)에서보다 더 높다.

<40> 상술한 코발트 결핍층이 화학적 부식법에 의해 형성되는 경우, 결핍층의 두께는 바람직하게 10㎛보다 얇고, 가장 바람직하게 5㎛보다 얇다.

<41> 바람직한 다이아몬드 코팅과 관련해서는 유럽특허출원 0 478 909호에 언급된것을 참조하였고, 상기 내용은 부록 A로 첨부하였다.

<42> 중간상의 원소를 농축시키는 방법은 다음과 같다. 다이아몬드 코팅과정에서 최소한 부분적으로 농축원소가 증발되며, 공정 대기 중 농축원소의 농도는 전자빔 증발기(electron beam evaporator)와 같은 증기발생기의 증발출력(evaporation power)을 제어함으로써 개방 루프 제어(open loop control) 또는 폐쇄 루프 제어(closed loop control)되는데, 상기 수단은 개방 루프 조정 수단(open-loop adjusting member) 또는 폐쇄 루프의 조정 수단으로 기능한다.

<43> 본 발명에 따른 제조방법의 다른 구현예의 경우에는 다이아몬드 코팅과정에서 최소한

부분적으로, 농축원소는 고형 기체(solid body)와 플라즈마 화학반응을 통해 공정 대기 중으로 주입되고, 공정대기 중 농축원소의 농도는 개방루프 또는 폐쇄루프에 의해 제어됨으로써, 플라즈마 배출 출력값 및/또는 코팅 공정 대기층의 기체 조성(gas composition)이 조정된다.

<44> 코팅 공정 대기 중의 농축원소의 농도와 관련하여, 상기 농도는 방출 분광법(Emission Spectroscopy)에 의해 측정되고, 여기서 분광계의 출력 신호는 폐쇄 루프 제어에서의 실제값(real value)으로 이용되는 한편, 개방루프 제어(open loop control)에서 공정대기 중의 원소농도의 순간적인 농도의 체크 값(check value)로 이용된다.

<45> 본 발명에 따라 코팅된 물체는 공구, 특히 선반, 밀링 또는 보정용 절삭공구로 이용된다. 이외에도 이런 물체는 알루미늄 합금, 놋쇠, 청동과 같은 비철금속이나 비철 중금속(nonferrous heavy metal) 또는 플라스틱, 목재 또는 복합재료와 같은 비금속의 가공용으로 적합하다. 본 발명에 따라 제작된 이런 물체는 우수한 내구성, 특히 내마모성이 요구되는 건축 자재로 이용될 수 있다.

<46> 마찬가지로 본 발명의 방법은 내마모성이 요구되는 물체의 생산에 특히 적합하다.

<47> 이하에서 본 발명의 특징 및 특허청구범위와 관련해 도면을 통해 상세히 설명하고자 한다.

도면의 간단한 설명

<48> 제 1도는 중간상에 대한 개념을 설명하기 위한 기체(base body), 중간상 및 다이아몬드층을 도식적으로 나타낸 개략도이다.

<49> 제 2a도는 본 발명에 따라 중간상에 Al이 농축된, 시중에 판매되는 다상의 기체에서, EPMA(eletron probe micro analysis)를 통해 측정한 Co, W 및 C와 같은 기체 및 다이아몬드층 원소 및 중간상의 농축원소 Al의 농도변화를 나타낸 그래프이다.

<50> 제 2b도는 본 발명에 따라 중간상에 Al 농축이 이루어지고, Co 결핍 영역 및 Co 농축 영역을 갖는 다이아몬드층이 형성된, 시판되는 기체에서 제2a도와 유사하게 농도변화를 나타낸 그래프이다.

<51> 제 3도는 제 2a도 및 제 2b도에 따라 EPMA 방식으로 측정할 때 주지해야 할 빔의 폭에 대한 개념을 설명하기 위한 도면이다.

<52> 제 4a도는 제 2a도에 따른 측정의 기초가 되었던, 본 발명에 따라 Al 농축한 중간상을 포함하는 기체에서, EPMA 방식으로 측정한 다이아몬드층, 중간상 및 기체의 단면상의 Al 농도 변화의 도면이다.

<53> 제 4b도는 제4a도의 기체, 중간상 및 다이아몬드층의 단면을 주사전자현미경으로 2000배 확대한 도면이다.

<54> 제 5도는 10시간에 달하는 전체 코팅시간 중 초기 3시간동안 측정한 공정대기 중의 상대적인 Al 증기 농도의 시간적 변화과정을 나타낸 그래프이다. 상기 그래프 상의 곡선은 알루미늄 라인의 상대적 방출 강도와 대조 신호로서의 수소 라인(hydrogen line)의 상대적 방출 강도를 나타낸다.

<55> 제 6도는 내마모성을 측정하여 비교하기 위해 본 발명에 따라 제작된 물체와 그렇지 않은 물체에서 실시된 실험을 설명하는 개략도이다.

<56> 제 1도는 다이아몬드 코팅된 다상의 기체가 본 발명에 따라 원소농축된 상태 또는 기존의 농축되지 않은 다이아몬드 코팅 상태에서 어떤 형태로 존재하는지를 나타낸 개략도이다. 기체의 내부에서 외부쪽으로, 즉 X축 방향으로 도시된 바와 같이, 기판 재료 M_{GK}의 조성의 변화가 일어나지 않았는데, 제 1도에서는 이것을 $dM_{GK}/dx=0$으로 표시한다. 이와 유사하게 다이아몬드층에서도 X축 방향으로 이동시 다이아몬드층의 재료의 조성의 변화가 일어나지 않는데, 이것을 제1도에서는 $dM_{DS}/dx=0$ 으로 표시하였다.

<57> 그 사이에 존재하는 중간상에서의 재료 조성은 기체의 재료 조성에 다이아몬드층의 재료 조성으로 지속적으로 변화하고, X축 방향으로 이동시 재료의 변화를 제 1도에서는 $dM_{GK}/dx \neq 0$ 또는 $dM_{DS}/dx \neq 0$으로 표시한다. 따라서 중간상의 모든 위치 X에 대해 이 두 가지 조건을 모두 충족시킬 필요는 없으며, 두 가지 조건 중 단 한 가지 조건만 충족되는 것으로 충분하다. 제 1도의 괄호안에 표시되었듯이 중간상에서 X축 방향으로 이동할 때 기체 재료 M_{GK}의 농도는 중간상을 따라서 줄어들고, 다이아몬드층의 재료 M_{DS}의 농도는 중간상을 따라서 늘어난다.

<58> 따라서 제 1도에서 사선으로 표시한 바와 같은 결과는 중간상에는 기체 재료가 더 많이 포함된 부분과 다이아몬드층의 재료가 더 많이 포함된 부분이 존재한다는 것을 가리킨다.

<59> 부록 A에 부분적으로 소개된 유럽특허출원 제 0 478 909호에 따른 설비나 제조방법과 관련하여, 주로 텅스텐 카바이드나 코발트로 이루어진 초경합금 회전절삭기 삽입물은 다이아몬드로 코팅되고, 본 발명에 따라 중간상은 원소농축이 이루어지는데, 이 때 농축원소로 Al이 이용된다.

<60> 예를 들어 원소농축은 반응장치 내에 배치된 세라믹 고형 기체와 공정 대기중에 수소원자의 반응을 통해 이루어질 수 있다. 농축원소가 기체 상으로 대기중으로 기화하고, 다이아몬드 적층 공정과 동시에 중간상에 주입된다. 특히 다이아몬드 적층 공정 이전 또는 그 중간에 농축 원소가 공정대기 중으로 방출된다.

<61> 농축원소의 주입을 위해 반응장치 내의 세라믹 고형 기체의 부식반응(etching reaction) 대신 예를 들면 가열 증발(thermal evaporation), 전자빔 증발, 아크 증발 또는 음극 방전(cathodic sputtering)과 같은 다른 PVD-방식을 사용할 수 있다. 각각의 농축원소의 기체상 화합물, 예컨대 금속 유기 또는 준금속 유기 화합물과의 플라즈마 화학적 반응을 통해 농축원소가 주입된다.

<62> 최소한 부분적으로 다이아몬드 코팅체의 적층과 동시에, 기체상 농축원소의 농도를 정확히 조절하기 위해, 공정 대기 중의 이러한 기체상 농축원소 농도를 방출 분광법(emission spectroscopy)을 이용

해 측정하는데, 이 때 방출 분광법 측정결과는 공정 대기 중의 농축 원소에 대한 폐쇄 회로 제어 루프에서 측정된 실제값 신호로 인가된다.

<63> 농축원소를 공정 대기 중으로 방출하기 위해 선택한 방법에 따라 농축 원소의 방출률은 폐쇄 회로 제어 루프에서 조정 변수(adjusting variable)로 이용된다. 그럼에도 불구하고 방출 분광법으로 측정한 농축원소의 순간농도 결과를, 농축 원소 농도를 개방루프 방식으로 제어할 때 이용가능한 제어변수로 사용할 수 있다.

<64> 제 5도에서는 수소농도와 비교하여 농축원소로서의 알루미늄의 시간에 따른 농도변화를 나타낸 것이다. 여기에서 전체 다이아몬드 코팅시간을 10시간으로 설정했을 때, 본 발명에 따라 실시된 원소 농축시 처음 1시간 내에 원소농축이 이루어진다는 것을 알 수 있다.

<65> 부록 A에 설명되어 있는 바와 같은 다이아몬드 적층법을 이용해 여러 가지 기체를 다이아몬드로 코팅하였다. 이 과정에서 아래의 공정변수를 이용하였다.

<66> 전체압력: 100Pa

<67> 전체 방출전류: 700A

<68> 기체 혼합물: $Ar/H_2/CH_4 = 1 : 1 : 0.005$

<69> 물체의 온도: 810℃

<70> 하기 표에 기재된 대로 선처리(pretreatment)된 여러 가지 기체, 본 발명에 따라 원소농축이 이루어졌는지 여부 및 내마모성 거동을 나타내었다.

실험 번호	기 판	선 처 리	원소 농축	내마모성 수치
DiD 73	WC-Co 6%	소결에 의한 Co-결핍	Al-농축	170
DiD 163	WC-Co 6%	소결에 의한 Co-결핍	Al-농축	170
EiD 66	WC-Co 6%	소결에 의한 Co-결핍	없음	10
DiD 53	WC-Co 3%	화학적 부식	없음	0
DiD 169	WC-Co 3%	화학적 부식	Al-농축	170
EiD 92a	WC-Co 3%	없음	Al-농축	170
EiD 92b	WC-Co 6%	없음	Al-농축	170
EiD 92c	WC-Co 6%	모래 분사	Al-농축	170

<72> 기판은 회전 절삭 공구 삽입물이다. 본 발명에 따라 원소농축이 이루어진 기체에 대한 실험 DID 73, 163, 169 및 EID 92a, 92b, 및 92c 그리고 본 발명에 따른 원소농축이 이루어지지 않은 종래의 다이아몬드 코팅 방법에 의해 제조된 기체에 대한 실험 EID 66 및 DID 53에 대해 내마모성을 검사(milling test)를 행하였다.

<73> 작업공구의 마모성 상태를 측정하기에 적합한 내마모성 검사장치는 제 6도에 도시되어 있는데, 여기에서 도면 부호 68은 밀링 헤드이고, 70은 작업부품을 나타낸다. 내마모성 검사에서 아래의 파라미터를 이용하였다.

<74> 작업부품(70)의 재료 : Al-4% Cu 0.8% Si

<75> 작업부품의 형태 : 외경이 200mm인 실린더

<76> 절삭속도 : 500m/분

<77> 절삭깊이 : 1mm

<78> 진행속도 : 0.1-0.5mm/분

<79> 시험도구 : 회전 절삭기

<80> 내마모성 수치라는 항목은 실린더가 완전히 매끈하게 절삭될 때까지의 밀링 횟수를 기입하였다. 밀링 횟수는 170회로 제한하였다. 내마모성 검사에 관한 더 자세한 설명은 문헌 'CVD-다이아몬드 코팅된

절삭공구' (저자: I.라이넥, S.죄더 베르크 및 M.E. 스외슈트란트, 출판사: 새로운 절삭공구 개발-생산기술 VDI-주식회사, 출판일: 1993년 9월 24일, 뒤셀도르프, 55-70 페이지)를 참조할 수 있다.

<81> 밀링 횟수로 표현된 내마모성-실험의 결과는 상기 표에 명시되어 있다. 실험 EID 66과 DID 55와 같이 본 발명에 따른 원소농축이 실시되지 않은 경우애는 밀링 테스트를 0회 또는 10회 실시했을 때 이미 다이아몬드층이 마모되었으며, 반면에 본 발명에 따라 원소농축이 실시된 절삭공구 삽입물의 경우에는 170회 이상 실험이 끝날 때까지 다이아몬드층이 마모되지 않았다. 이것은 화학적 부식(EID 169) 또는 소결 (EID 163)에 의해 코발트-결핍층을 형성한 코팅된 물체에서 뿐만 아니라, 선처리하지 않은 (EID 92a,b) 또는 모래분사된(EID 92c) 기체 표면에도 해당된다.

<82> 제 2a도는 발명에 따라 제작된 코발트 결핍층이 없는, 시판되는 초경합금(cemented carbide) 기체의 알루미늄-농축 상태를 EPMA-방식으로 측정한 것으로, 이는 실험 EID 92a, 92b에 해당한다. 반면에 제2b도는 추가적으로 Co-농축 영역을 갖고 Co-결핍 기체에서 알루미늄 농축상태를 측정한 것으로, 이는 실험 DID 73, 163, 169에 해당한다. 이 두 가지 경우에서 중간상에서 알루미늄 농도가 최대임을 확인할 수 있었다. 여기에서 강조되어야 하는 것은 중간상 이외의 부분에서의 농축원소의 농도, 즉 기체나 다이아몬드층의 농축원소 농도는 발명에서 의도하는 내마모성과는 무관하다는 것이다.

<83> 제 3도는 제 2도에 따른 측정에 대한 측정과정을 도식적으로 나타낸 것으로, 도면 부호 1은 다이아몬드층, 2는 중간상, 3은 기체를 나타낸다. 직사각형은 분석면을 나타내는데, 이 때 Y축 방향의 폭이 250㎛인 분석법은 X축 방향으로 스캐닝되었다.

<84> 제 4a도는 예컨대, 제 2b도에 따른 농도 분포상태를 갖는 다이아몬드층, 중간상 및 기체의 단면에 나타난 알루미늄 농도분포를 EPMA-방식을 이용해 측정한 것이다, 여기에서 농축원소, 즉 알루미늄이 중간상에 농축되어 있음을 알 수 있다.

<85> 제 4b도는 제 4a도에 도시된 기체, 중간상 및 다이아몬드층의 단면을 주사전자 현미경으로 촬영한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다상 재료로 이루어진 기체(base body), 상기 기체 상의 적어도 하나의 다이아몬드 코팅층; 기체와 다이아몬드 코팅층 사이에 존재하고, 기체에서 다이아몬드 코팅층 방향으로 기체의 재료의 농도는 지속적으로 감소하고 다이아몬드 코팅층 재료의 농도는 지속적으로 증가하는 중간상을 포함하는 최소한 부분적으로 코팅된 물체(coated body)로서, 중간상에는 이미 기체 재료에 포함된 원소가 존재하며, 이 원소의 농도는 중간상 영역(interphase region)의 대부분의 영역에서 기체 재료에 포함된 이 원소의 농도 보다 더 높은 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 2

다상 재료로 이루어진 기체(base body); 상기 기체 상의 적어도 하나의 다이아몬드 코팅층; 기체와 다이아몬드 코팅층 사이에 존재하고, 기체에서 다이아몬드 코팅층 방향으로 기체의 재료의 농도는 지속적으로 감소하고 다이아몬드 코팅층 재료의 농도는 지속적으로 증가하는 중간상을 포함하는 최소한 부분적으로 코팅된 물체(coated body)로서, 중간상 영역에 포함된 원소의 농도가 최대인 지점이 중간상 영역 안에 존재하는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

다이아몬드 코팅층의 두께는 50㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

다이아몬드 코팅층의 두께는 2 내지 30 ㎛ (한계값 포함)인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

중간상의 두께는 1 내지 15㎛(한계값 포함)인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 6

제1항 도는 제2항에 있어서,

중간상의 두께는 1 내지 10㎛ (한계값 포함)인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 원소는 최소한 Mg, Al, Cu와 같은 금속 중 하나를 포함하거나 또는 이것으로 형성되거나 또는 최소한 B, Si, Ge, S, P와 같은 준금속 중 하나를 포함하거나 또는 이것으로 형성되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 원소는 주로 Al를 포함하거나 또는 이것으로 형성되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

기체는 주구성 요소로서 균일하게 분포된 혼합물 형태의 카바이드나 코발트를 포함하고, 기체의 표면에 근접한 부분은 Co-결핍되며, 결핍부분과 접한 기체쪽 부분은 Co-농축이 일어나는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

중간상의 $AlCo_xC_y$ 화합물이 존재하거나 또는 대부분이 이런 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 11

다상 재료로 이루어진 기체(base body); 상기 기체 상의 적어도 하나의 다이아몬드 코팅층; 기체와 다이아몬드 코팅층 사이에 존재하고, 기체에서 다이아몬드 코팅층 방향으로 기체의 재료의 농도는 지속적으로 감소하고 다이아몬드 층의 농도는 지속적으로 증가하는 중간상을 포함하는 최소한 부분적으로 코팅된 물체(coated body)를 제조함에 있어서, 다이아몬드 코팅층 재료를 적층시킬 때 이미 기체 재료에 존재하는 원소를 주입하여 원소농축하는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 12

다상 재료로 이루어진 기체(base body); 상기 기체 상의 적어도 하나의 다이아몬드 코팅층; 기체와 다이아몬드 코팅층 사이에 존재하고, 기체에서 다이아몬드 코팅층 방향으로 기체의 재료의 농도는 지속적으로 감소하고 다이아몬드 층의 농도는 지속적으로 증가하는 중간상을 포함하는 최소한 부분적으로 코팅된 물체(coated body)를 제조함에 있어서, 중간상 영역에 포함된 원소의 농도가 최대인 지점을 중간상 영역 안에 형성하여 원소농축하는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

원소농축이 다이아몬드 적층 직전과 적층과정 초기 또는 초기에만 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서,

원소농축은 기체상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 15

제11항 또는 제12항에 있어서,

원소농축은 금속 유기 또는 준금속 유기 기체를 이용하는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 16

제11항 또는 제12항에 있어서,

PVD-방식에 의해 원소 농축이 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 17

제11항 도는 제12항에 있어서,

전자빔 증기를 이용한 증기 방식 또는 고형 기체와의 플라즈마 화학 반응을 이용한 방식에 의해 원소 농축이 이루어지며, 상기 플라즈마 화학 반응을 이용한 방식에서는 고형 기체로 세라믹을 이용하는데, 이것으로부터 최소한 한가지 원소가 플라즈마 화학 반응에 의해 기체 형태로 공정 대기 중에 방출되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 18

제11항 또는 제12항에 있어서,

기체 재료는 카바이드 또는 코발트를 이용하고, 원소농축은 소결이나 화학적 부식과정을 통해 이루어지고, 다이아몬드 적층 이전에 기체 표면과 접한 결핍층내에 Co-결핍되어지며, 이 Co-결핍층이 부분과 접하여 Co-농축이 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 19

제11항 또는 제12항에 있어서,

다이아몬드 코팅 중에 최소한 부분적으로 농축 원소가 증발되며, 공정 대기 중으로 방출되는 농축원소 농도는 증기발생기의 출력을 조절함으로써 제어되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

코팅 대기 중의 농축 원소의 농도는 방출 분광법에 의해 측정되며, 제어회로에서 측정된 실제값은 원소 농도를 조절하는 요소로 이용되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 21

제11항 또는 제12항에 있어서,

다이아몬드 코팅 중에 최소한 부분적으로, 고형 기체와의 플라즈마 화학 반응에 의해 농축 원소가 공정 대기 중으로 방출되며, 이것의 농도는 플라즈마 방출 출력 또는 코팅 대기의 기체 조성을 조절함으로써 제어되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

코팅 대기 중의 농축 원소의 농도는 방출 분광법에 의해 측정되며, 제어회로에서 측정된 실제값은 원소 농도를 조절하는 요소로 이용되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 23

제11항 또는 제12항에 있어서,

중간 구역의 대부분의 영역에서 원소의 농도가 거의 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 24

제11항 또는 제12항에 있어서,

농축된 원소의 농도는 원소농축이 이루어지지 않은, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체에서의 해당 원소의 농도보다 0.01% 정도 높은 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 25

제11항 또는 제12항에 있어서,

농축된 원소의 농도는 원소농축이 이루어지지 않은, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체에서의 해당 원소의 농도보다 0.05% 정도 높은 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 26

제11항 또는 제12항에 있어서,

농축된 원소의 농도는 원소농축이 이루어지지 않은, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체에서의 해당 원소의 농도보다 1% 정도 높은 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 27

제11항 또는 제12항에 있어서,

중간상에서의 농축 원소의 농도는 원소농축이 이루어지지 않은, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체의 중간상에서의 해당 원소의 농도보다 최대 50% 높은 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 28

제11항 또는 제12항에 있어서,

중간상에서의 농축 원소의 농도는 원소농축이 이루어지지 않은, 동일하게 다이아몬드 코팅된 동일한 기체의 중간상에서의 해당 원소의 농도보다 2-20% (한계값 포함) 높은 것을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 29

제1항 또는 제2항에 있어서,

코팅된 물체는 내마모성의 건축자재인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 30

제1항 또는 제2항에 있어서,

코팅된 물체는 공구인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 31

제1항 또는 제2항에 있어서,

코팅된 물체는 절삭공구인 것을 특징으로 하는 코팅된 물체.

청구항 32

제11항 또는 제12항에 있어서,

상기 제조방법은 내마모성 물체의 생산을 위한 것임을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

청구항 33

제11항 또는 제12항에 있어서,

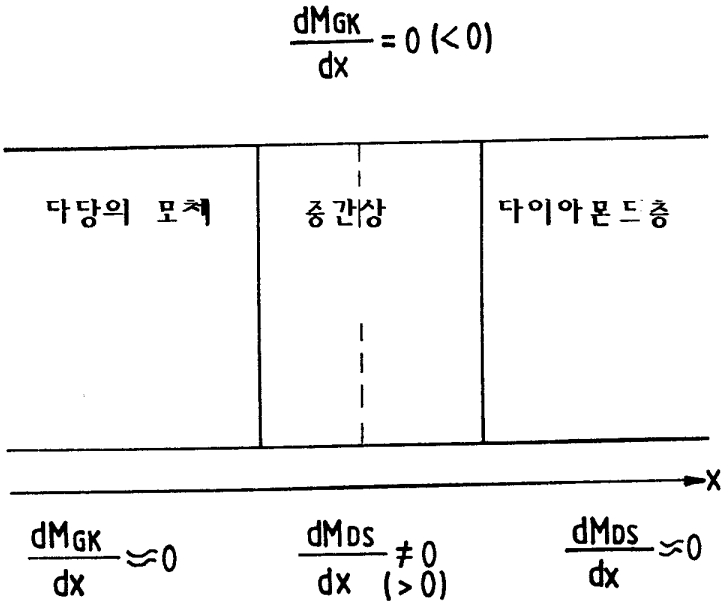
상기 제조방법은 공구의 생산을 위한 것임을 특징으로 하는 코팅된 물체의 제조방법.

요약

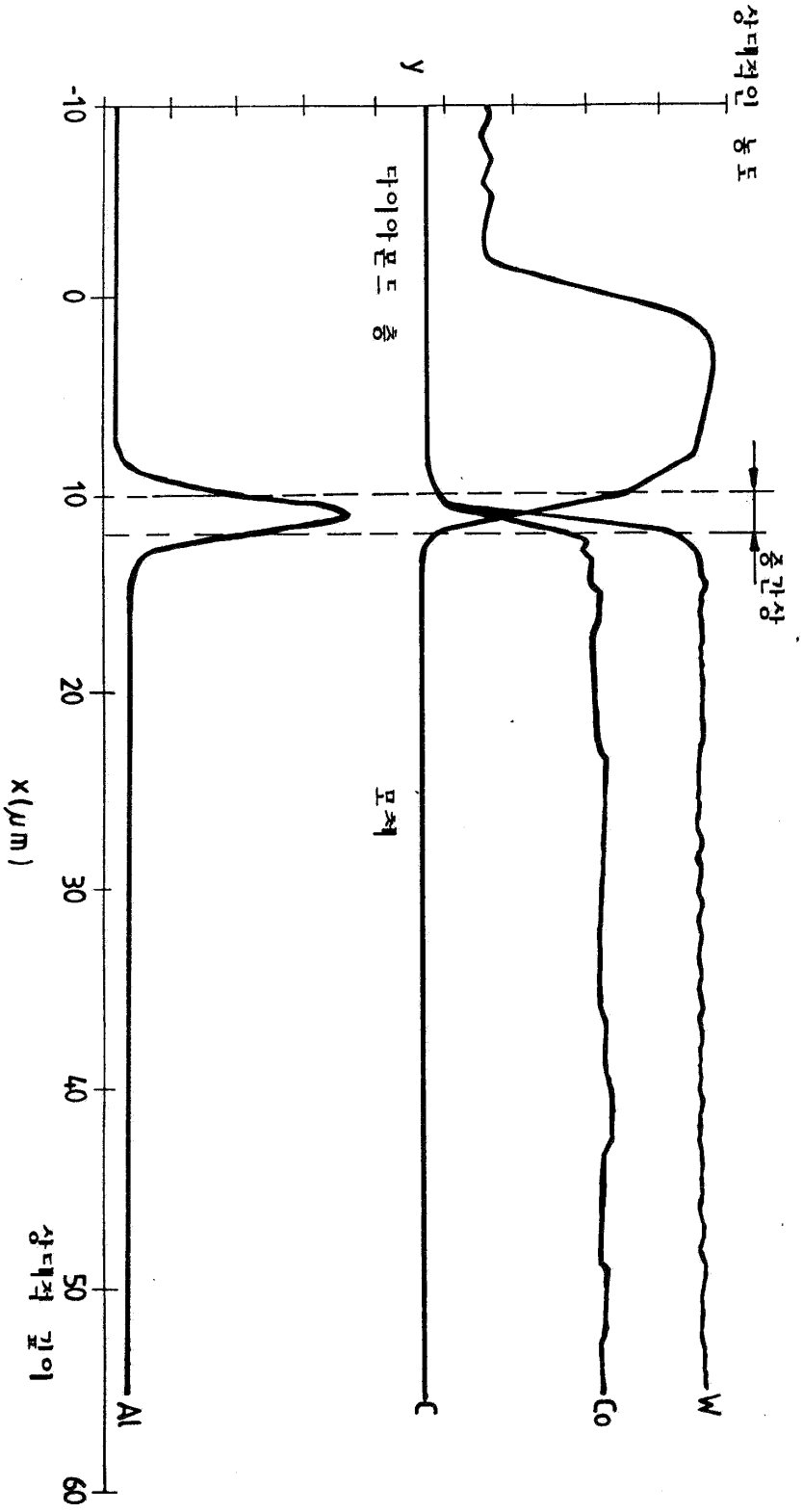
다이아몬드 코팅된 다상의 물체에 내마모성, 접착력, 점성 및 전단강도를 향상시키기 위해 모체와 다이아몬드츠의 중간상에 특정한 원소를 주입시켰다.

도면

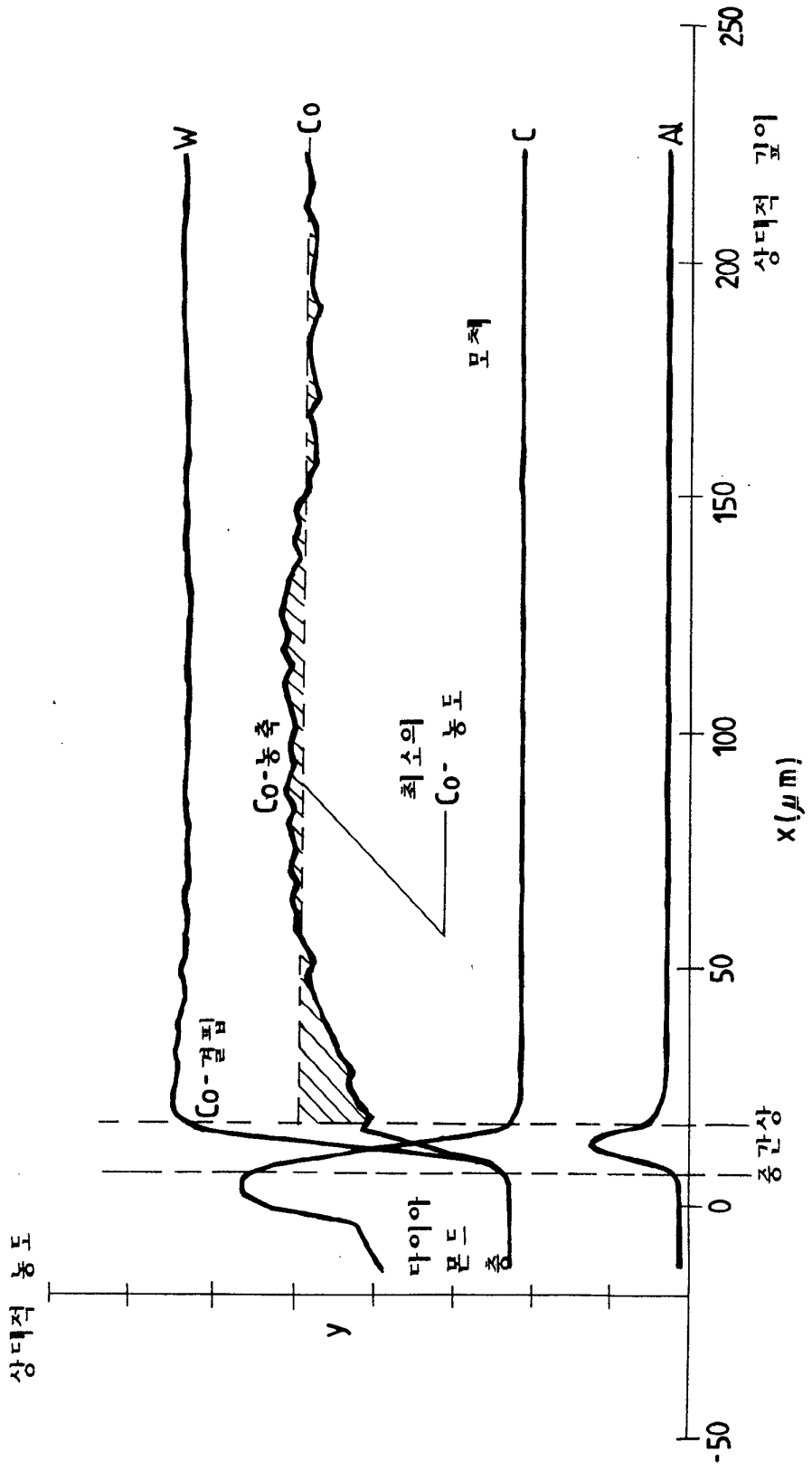
도면1



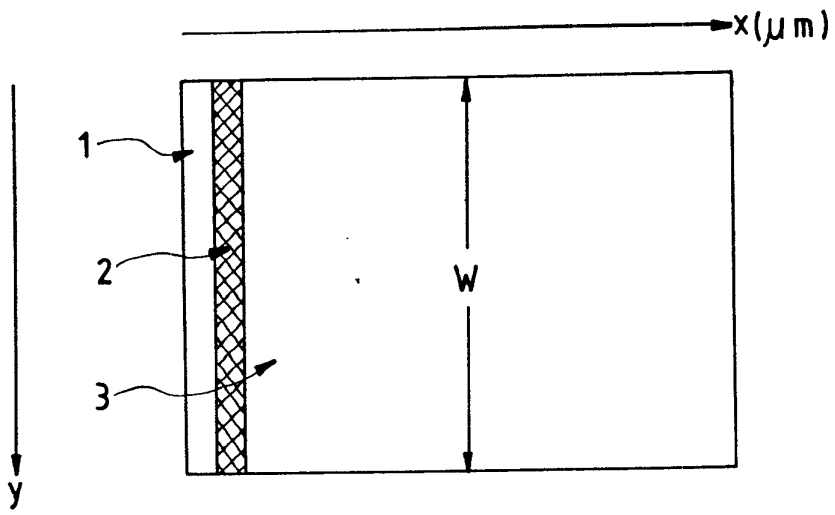
도면2a



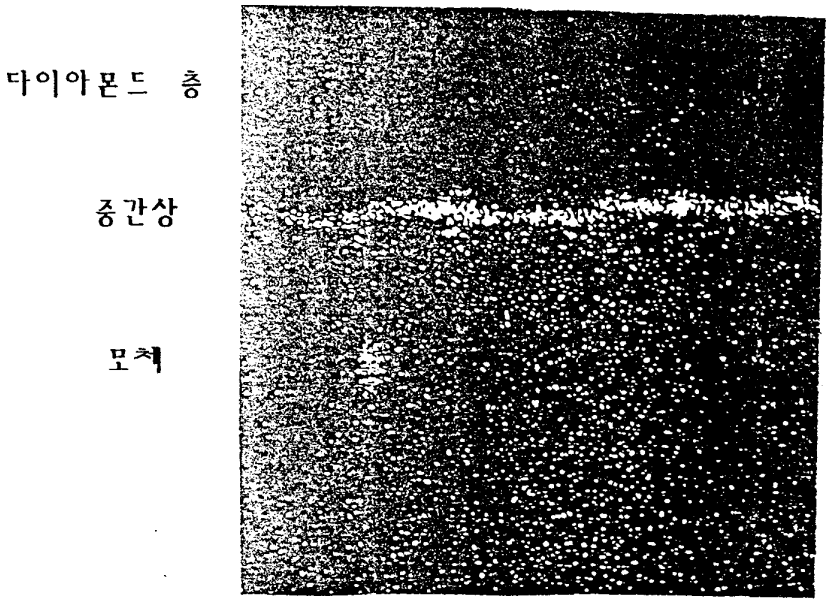
도면2b


W
Co
C
Al
Co-농축
최소의
Co- 농도
모체
Co-결핍
다이아
몬드
층
상대적 농도
y
-50
0
50
100
150
200
250
중간상
x(μm)
상대적 깊이

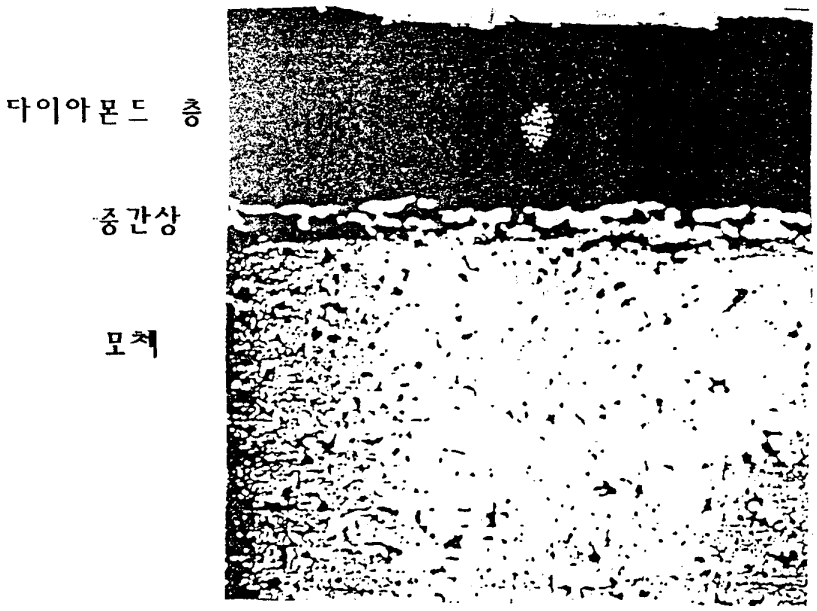
도면3



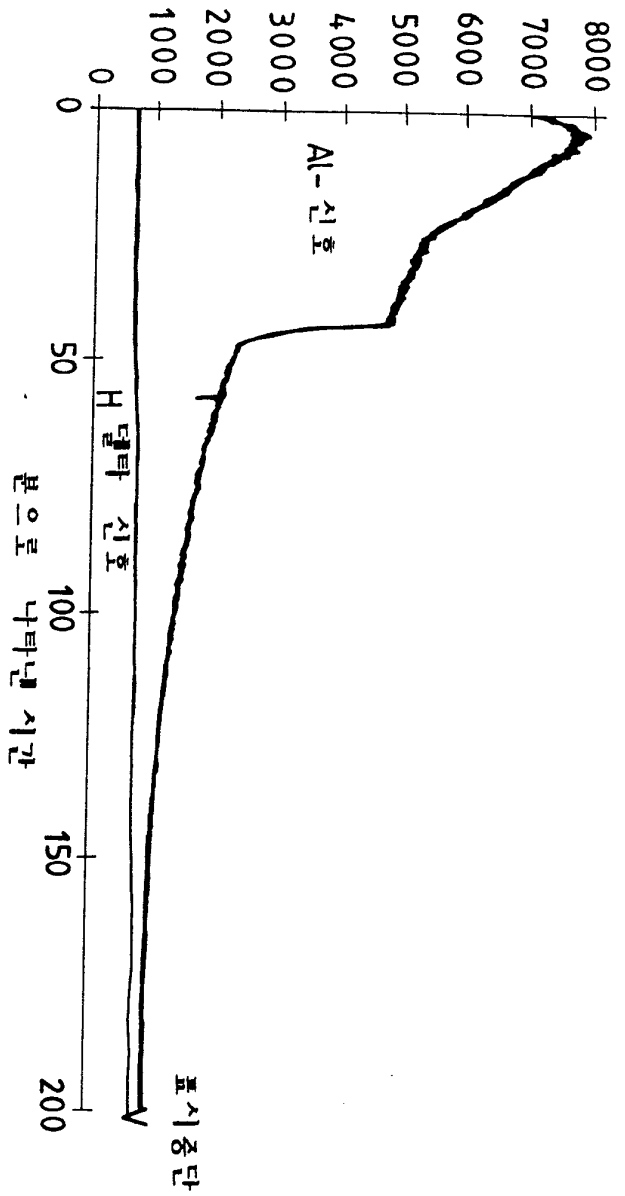
도면4a



도면4b



도면5


0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
Al- 신호
H 델타 신호
0
50
100
150
200
분으로 나타낸 시간
표시 중단

도면6

