



- (51) 국제특허분류:
B82B 1/00 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/003651
- (22) 국제출원일: 2014년 4월 25일 (25.04.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0046627 2013년 4월 26일 (26.04.2013) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 신승용 (SHIN, Seungyong); 137-811 서울시 서초구 신반포로 45 주공아파트 62-305, Seoul (KR). 문경일 (MOON, Kyoungil); 405-300 인천시 남동구 논고개로 12 한화에코메트로아파트 1205-203, Incheon (KR). 선주현 (SUN, Juhyun); 406-813 인천시 연수구 새말로 6 효정아파트 102-1304, Incheon (KR). 이장훈 (LEE, Chang Hun); 404-844 인천시 서구 송학로 506 번길 19 양지하이츠 나-303, Incheon (KR).

(74) 대리인: 이인행 (LEE, Inhaeng) 등; 137-876 서울시 서초구 사임당로 28 나이스빌딩 2층 올민국제특허법률사무소, 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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

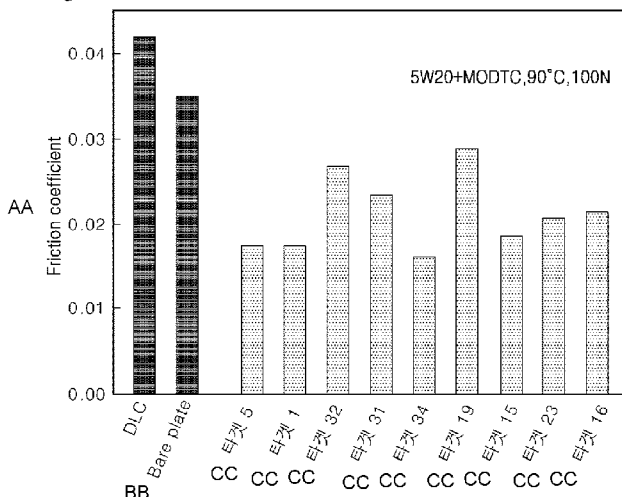
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING AMORPHOUS ALLOY FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING NANOSTRUCTURED FILM COMPRISING NITROGEN

(54) 발명의 명칭: 비정질 합금막의 제조방법 및 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법

[Fig. 18]



AA ... Friction coefficient
BB ... Bare plate
CC ... Target

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nanostructured composite thin film showing low friction properties and a method for manufacturing same, and a member with low friction properties and a method for manufacturing same, wherein the thin film shows an exceptionally low value of friction coefficient but also shows high hardness and adhesion in comparison with conventional thin films, and the member has such a nanostructured composite thin film formed on the surface thereof. Provided, according to one aspect of the present invention, is a nanostructured composite thin film having low friction properties which has a composite structure in which a nitride phase comprising Zr and Al as a nitride component and at least one metallic phase are mixed, and has the size of a crystal grain in the range of 5 nm to 30 nm. Here, the nitride phase has a crystal structure of Zr nitride, and the metallic phase can comprise one or more selected from Cu and Ni.

(57) 요약서: 본 발명은 종래의 박막에 비해 마찰계수가 월등히 낮은 값을 나타내면서도 높은 경도와 밀착성을 가지는

[다음 쪽 계속]

**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))

저마찰 특성을 나타내는 나노구조 복합박막 및 이의 제조방법, 이러한 나노구조 복합박막이 표면에 형성된 저마찰 특성 부재 및 이의 제조방법의 제공을 목적으로 한다. 본 발명의 일 관점에 의하면, 질화물 구성원소로서 Zr 및 Al을 포함하는 질화물상과 하나 이상의 금속상이 혼합된 복합구조를 가지고 결정립의 크기가 5 내지 30nm의 범위에 있는 저마찰 특성을 가지는 나노구조 복합박막이 제공된다. 이때 상기 질화물상은 Zr 질화물의 결정구조를 가지며, 상기 금속상은 Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 비정질 합금막의 제조방법 및 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 박막 및 그의 제조방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 비정질 합금막 및 나노구조막의 제조방법에 대한 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.
- [3] 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 dialkyldithiocarbamate)등의 첨가제와 부합되지 않아 첨가제 효율을 떨어뜨리고, DLC막의 마모 마찰을 촉진하는 문제점이 발생될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 종래의 박막에 비해 마찰계수가 월등히 낮은 값을 나타내면서도

높은 정도와 밀착성을 가지는 저마찰 특성을 나타내는 나노구조막 및 이의 제조방법, 이러한 나노구조막이 표면에 형성된 저마찰 특성 부재 및 이의 제조방법의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명의 일 관점에 의한 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법이 제공된다. 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법은 스퍼터링 장치 내부로 질소 또는 질소가스(N₂) 또는 질소(N)를 포함하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 기판 상에 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Zr이 잔부로 이루어진다.
- [6] 본 발명의 다른 관점에 의한 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법이 제공된다. 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법은 스퍼터링 장치 내부로 질소 또는 질소가스(N₂) 또는 질소(N)를 포함하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 기판 상에 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti, Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 합이 8원자% 이하(0초과), Zr이 잔부로 이루어진다.
- [7] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 나노구조막을 형성하는 단계 전에 상기 기판 상에 버퍼층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [8] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 버퍼층은 비정질 합금막 또는 Ti층을 포함할 수 있다.
- [9] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 버퍼층은 모재로부터 Ti층 및 비정질 합금막이 순차적으로 적층된 2중층 구조를 가질 수 있다.
- [10] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 버퍼층 및 나노구조막의 계면은 질소 또는 상기 버퍼층을 구성하는 원소들이

- 경사조성화된 경계층을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금막은 상기 합금타겟을 스퍼터링하여 제조할 수 있다.
- [12] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말일 수 있다. 상기 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말은, 상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및 상기 용탕에 가스를 분무하는 단계;를 포함하는 어토마이징법에 의해 제조될 수 있다.
- [13] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 복수개의 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본일 수 있다. 상기 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본은, 상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및 상기 용탕을 회전하는 롤에 투입하는 단계;를 포함하는 멜트스피닝법에 의해 제조될 수 있다.
- [14] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재일 수 있다. 상기 비정질 주조재 또는 나노결정질 주조재는, 상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및 상기 용탕을 구리금형 내부와 외부의 압력차를 이용하여 상기 구리금형에 주입하는 단계;를 포함하는 구리금형주조법에 의해 제조될 수 있다.
- [15] 본 발명의 또 다른 관점에 의한 비정질 합금막의 제조방법이 제공된다. 상기 비정질 합금막의 제조방법은 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 Ar 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 기판 상에 비정질 합금막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 비정질 합금막은 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않으며, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Zr이 잔부로 이루어진다.
- [16] 상기 비정질 합금막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금막은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, 잔부가 Zr으로 이루어질 수 있다.
- [17] 본 발명의 또 다른 관점에 의한 비정질 합금막의 제조방법이 제공된다. 상기 비정질 합금막의 제조방법은 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 Ar 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 기판 상에 비정질 합금막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 비정질 합금막은 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않으며, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3

이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti, Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 합이 8원자% 이하(0초과), Zr이 잔부로 이루어진다.

- [18] 상기 비정질 합금막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금막은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti, Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 합이 8원자% 이하(0초과), Zr이 잔부로 이루어질 수 있다.
- [19] 상기 비정질 합금막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말일 수 있다. 상기 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말은, 상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및 상기 용탕에 가스를 분무하는 단계;를 포함하는 어토마이징법에 의해 제조될 수 있다.
- [20] 상기 비정질 합금막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 복수개의 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본일 수 있다. 상기 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본은, 상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및 상기 용탕을 회전하는 롤에 투입하는 단계;를 포함하는 멜트스피닝법에 의해 제조될 수 있다.
- [21] 상기 비정질 합금막의 제조방법에서, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재일 수 있다. 상기 비정질 주조재 또는 나노결정질 주조재는, 상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및 상기 용탕을 구리금형 내부와 외부의 압력차를 이용하여 상기 구리금형에 주입하는 단계;를 포함하는 구리금형주조법에 의해 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [22] 본 발명의 실시예들을 따를 경우, 종래에 비해 월등하게 개선된 마찰특성을 나타내면서도 높은 경도와 밀착성을 가지는 나노구조막을 제조할 수 있다. 따라서 이러한 나노구조막을 마찰환경에 이용되는 각종 부재에 적용할 경우, 마찰에 의해 소모되는 에너지를 획기적으로 감소시킬 수 있으며 기계부품의 내구성 향상에도 크게 기여할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 제조에 이용된 합금타겟의 압흔시험 후 표면을 관찰한 결과이다.

- [24] 도 2는 비교예의 합금타겟의 압흔시험 후 표면을 관찰한 결과이다.
- [25] 도 3은 본 발명의 나노구조 복합박막의 제조에 이용된 스퍼터링 장치의 개략도이다.
- [26] 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예를 따르는 비정질 합금박막의 X선 회절분석결과이다.
- [27] 도 6은 본 발명의 실시예를 따르는 비정질 합금박막의 단면의 저배율 및 고배율 관찰결과이다.
- [28] 도 7은 본 발명의 실시예를 따르는 비정질 합금박막의 GEOES 분석결과이다.
- [29] 도 8은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 X선 회절분석 결과이다.
- [30] 도 9는 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 XPS 분석 결과이다.
- [31] 도 10은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 조도측정 결과이다.
- [32] 도 11은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 경도 및 탄성계수 측정 결과이다.
- [33] 도 12는 본 발명의 실시예를 따르는 비정질 합금박막 및 나노구조 복합박막의 고분해능 투과전자현미경 분석 결과이다.
- [34] 도 13은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 성분분포를 분석한 결과이다.
- [35] 도 14는 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 스크래치 테스트 후의 표면을 관찰한 결과이다.
- [36] 도 15는 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 내열성 시험 후의 표면을 관찰한 결과이다.
- [37] 도 16은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 내열성 시험 후의 X선 회절분석 결과이다.
- [38] 도 17은 버퍼층에 따른 나노구조 복합박막의 마찰 윤활시험 결과이다.
- [39] 도 18 및 도 19는 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 마찰계수를 나타낸 그래프이다.
- [40] 도 20 및 도 21은 본 발명의 실시예를 따르는 나노구조 복합박막의 윤활 마찰 시험 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [41] 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.
- [42] 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 나노구조막 또는 비정질 합금막은 막의

두께에 따라 박막 또는 후막에 모두 적용가능하다.

- [43] 한편, 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 나노구조막은 5 내지 30nm의 범위, 엄격하게는 5 내지 10nm 범위의 결정립 크기에 해당하는 미세한 결정립을 가지며 금속의 질화물상과 하나 이상의 금속상이 서로 혼합되어 있는 구조를 가지는 막을 지칭할 수 있으며, 예를 들어, 나노구조 복합박막으로 명명할 수도 있다. 이때 상기 금속의 질화물상은 질화물의 구성원소로서, 예를 들어, Zr 또는 Al 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 나아가 상기 질화물의 구성원소로서 Cr, Mo, Si, Nb, Hf, Ti, V, Fe 중 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [44] 이때 상기 나노구조 복합박막은 Zr 질화물의 결정구조를 나타내며, Al을 포함한 다른 금속원소들은 질화물의 형태로 Zr 질화물에 고용될 수 있다. 이때 Zr 질화물은 ZrN 또는 Zr_2N 을 포함한다.
- [45] 예를 들어 Al의 경우 ZrN 의 결정격자를 이루는 Zr의 자리의 일부를 치환함으로써 ZrN 내에 고용될 수 있다. 이 경우 Zr 및 Al을 포함하는 질화물은 ZrN 과 AlN 의 고용체를 의미할 수 있다.
- [46] 한편 상기 금속상은 질화물을 구성하는 금속원소에 비해 질화물 형성능력이 더 낮은 금속원소를 포함할 수 있다. 예를 Co, Sn, In, Bi, Zn, Ag 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [47] 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.
- [48] 본 발명의 실시예들을 따르는 나노구조 복합박막은 합금타겟을 이용한 스퍼터링에 의해 성막될 수 있다. 이때 상기 합금타겟은 결정질 구조를 가질 수 있으며, 이를 결정질 합금타겟이라 지칭한다.
- [49] 이때 본 발명의 나노구조 복합박막의 제조에 이용되는 결정질 합금타겟은 비정질 형성능(glass forming ability)을 가지는 3원소 이상으로 이루어진 합금으로서, 상기 합금의 평균 결정립 크기는 $5\mu m$ 이하, 예를 들어 0.1 내지 $5\mu m$ 범위, 엄격하게는 0.1 내지 $1\mu m$ 범위, 더욱 엄격하게는 0.1 내지 $0.5\mu m$ 범위, 더욱 더 엄격하게는 0.3 내지 $0.5\mu m$ 의 범위를 가질 수 있다.
- [50] 여기서 비정질 형성능이란 특정조성의 합금이 어느 정도의 냉각속도까지 용이하게 비정질화가 될 수 있는지를 나타내는 상대적인 척도를 의미하다. 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 $10^4 \sim 10^6 K/sec$ 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.

- [51] 이러한 비정질 형성능은 합금조성과 냉각속도에 의존적이며, 일반적으로 냉각속도는 주조 두께에 역비례[(냉각속도) $\propto$ (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.
- [52] 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 비정질 형성능을 가지는 합금의 의미는 상기 합금의 용탕을 10⁴~10⁶K/sec 범위의 냉각속도로 주조시 20 내지 100 μ m 범위에 주조두께로 비정질 리본을 얻을 수 있는 합금을 의미한다.
- [53] 본 발명의 나노구조 복합박막의 제조시 타겟으로 이용되는 결정질 합금타겟은 상술한 비정질 형성능(glass forming ability)을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 그 비정질합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 가열함으로써 구현할 수 있다.
- [54] 이때 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. 또한 상기 나노결정질 합금은 결정립의 평균크기가 100nm 미만인 금속합금체를 의미할 수 있다.
- [55] 이러한 비정질 합금의 경우에는 가열과정에서 결정화가 일어난 후 결정립 성장과정을 거치게 되며, 나노결정질 합금의 경우에는 나노결정립의 성장이 일어나게 된다. 이때 가열 조건을 제어하여 결정립의 평균크기를 상술한 범위가 되도록 조절할 수 있다.
- [56] 이때 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 결정화 개시온도란 비정질 상태에 있던 합금이 결정화가 시작되는 온도로서 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.
- [57] 본 발명의 나노구조 복합박막의 제조에 이용할 수 있는 결정질 합금타겟은, 예를 들어 Zr과, Al과, Cu 및 Ni 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 합금일 수 있다. 예를 들면, Zr, Al, Cu로 이루어진 3원계 합금, Zr, Al, Ni로 이루어진 3원계 합금 또는 Zr, Al, Cu 및 Ni로 이루어진 4원계 합금일 수 있다.

- [58] 이때 상기 합금의 조성은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택된 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, 잔부가 Zr으로 이루어 질 수 있다.
- [59] 다른 예로서, 상기 결정질 합금타겟은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti 및 Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 합이 8원자% 이하(0초과), 잔부가 Zr으로 이루어진 것일 수 있다.
- [60] 이러한 결정질 합금타겟은 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.
- [61] 그러나 본 발명에서와 같은 결정질 합금은 비정질 합금 또는 나노결정질 합금으로부터 결정화 및/또는 결정립성장을 통해 그 결정립 크기가 제어되며, 이러한 합금은 외부에서 열이 가해지더라도 미세조직의 큰 변화를 보이지 않으며, 따라서 종래의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금이 가지는 열적, 기계적 불안정성에 기인한 파괴가 나타나지 않는다.
- [62] 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.
- [63] 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 나노복합박막을 안정적으로 형성하는데 이용될 수 있다.
- [64] 이하에서는 본 발명의 결정질 합금을 이용하여 스퍼터링용 합금타겟을 제조하는 방법에 대해 예시적으로 설명한다.
- [65] 본 발명의 결정질 합금으로 이루어진 스퍼터링용 합금은 상술한 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 실제 사용되는 스퍼터링 타겟과 유사한 크기 및 형상으로 주조하여 형성된 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.
- [66] 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.

- [67] 이때 상기 어닐링처리 또는 열가압은 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 수행된다. 결정화 개시온도는 특정 조성을 가지는 합금이 비정질 상태에서 결정질 상태로 상전이가 시작되는 온도로서 정의된다.
- [68] 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 상기 합금분말이 가지는 조성에서의 비정질 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 수행된다. 가열하는 과정 중에 비정질 합금분말의 응집체 또는 나노결정질 합금분말의 응집체는 서로 확산에 의해 결합되면서 결정화 및/또는 결정립성장이 일어나게 된다. 이때 결정화 또는 결정립성장 과정에서 결정립의 크기가 특정한 범위를 갖게 되도록 시간 및/또는 온도 등이 제어된다. 따라서 최종적으로 결정화 또는 결정립 성장된 합금은 상기 합금의 결정립 크기가 $5\mu\text{m}$ 이하, 예를 들어 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 범위, 엄격하게는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1\mu\text{m}$ 범위, 더욱 엄격하게는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$ 범위, 더욱 더 엄격하게는 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$ 의 범위를 가질 수 있다.
- [69] 이때 상기 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말은 어토마이징법(automizing)에 의해 제조된 것일 수 있다. 구체적으로 비정질 형성능을 가지는 전술한 상기 원소들이 용해된 용탕을 준비하고 상기 용탕을 분출시키면서 아르곤 가스 등과 같은 불활성 가스를 상기 분출된 용탕에 분무함으로써 상기 용탕을 급냉시켜 합금분말을 형성하게 된다.
- [70] 다른 예로서 복수개로 준비되는 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본 일 수 있다. 이러한 리본들을 복수개로 적층한 후 합금리본이 가지는 조성에서의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 열가압 함으로써 타겟을 형성할 수 있다. 이 경우 가압처리 과정 중에 비정질 합금리본 적층체 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.
- [71] 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 전술한 상기 원소들이 용해된 용탕을 준비하고 상기 용탕을 고속으로 회전하는 롤 표면에 투입하여 급속응고시킴으로써 리본형상의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 제조할 수 있다.
- [72] 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.

- [73] 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 전술한 상기 원소가 용해된 용탕을 준비하고, 상기 용탕을 가압 또는 흡입시켜 노즐을 통해 고속으로 구리금형에 주입하여 급속응고시킴으로써 일정형상의 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재를 제조할 수 있다.
- [74] 합금리본 혹은 합금주조재의 경우에도 합금분말에서와 마찬가지로 최종적으로 결정화된 합금은 상기 합금의 결정립 크기가 위에서 기술한 범위가 되도록 조절된다.
- [75] 이러한 결정질 합금타겟을 이용한 비반응성 스퍼터링으로 모재 상에 박막을 형성하는 경우, 상기 박막은 비정질 합금박막일 수 있다. 여기서 비반응성 스퍼터링은 스퍼터링 장치 내부로 의도적으로 나노 결정질 합금타겟을 구성하는 물질과 반응성이 있는 가스를 도입하지 않고 불활성 가스, 예를 들어 Ar과 같은 가스 만으로 스퍼터링을 수행하는 스퍼터링을 의미한다.
- [76] 결정질 합금타겟은 비정질 형성능을 가지고 있으며, 따라서 스퍼터링과 같이 높은 냉각속도로 고상이 형성되는 프로세스에서는 비정질 합금 조직을 나타내게 된다. 이때 성막된 비정질 합금박막은 스퍼터링에 이용된 나노 결정질 합금타겟의 조성과 근사한 조성을 가질 수 있다.
- [77] 또한 상기 결정질 합금타겟을 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 합금내에서 질소가 반응성이 높은 Zr은 질소와 반응하여 Zr 질화물, 예를 들어 ZrN 또는 Zr_2N 을 형성할 수 있다.으며, Al 또한 Al의 질화물, 예를 들어 AlN을 형성할 수 있다. 그 외의 원소들은 Zr 질화물에 고용되거나 금속상으로 존재할 수 있다.
- [78] 이때 제조된 박막은 결정립이 나노수준의 미세한 크기, 예를 들어 5 내지 30nm, 나아가 5 내지 10nm의 범위를 가질 수 있다.
- [79] 본 발명의 실시예들을 따르는 나노구조 복합박막은 경도가 높은 Zr 질화물과 상대적으로 탄성계수가 낮은 금속 합금이 박막 내에 혼합되어 있으면서 매우 미세한 나노수준의 결정립을 나타냄에 따라 높은 경도를 나타내면서도 금속

- 모재와의 탄성계수 차이가 크게 나지 않는 특징이 있다. 특히 종래에 비해 현저하게 개선된 저마찰 특성을 나타내게 되며, 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [80] 나노구조 복합박막이 도포된 모재의 특성을 더욱 향상시키기 위해서 나노구조 복합박막의 하부, 즉 모재와 나노구조 복합박막의 사이에는 버퍼층(buffer layer)이 더 형성될 수 있다. 이때 버퍼층은, 예를 들어 나노구조 복합박막의 모재에 대한 접착력을 더욱 향상시키기 위한 접착층(adhesion layer)로서 기능할 수 있다. 다른 예로서 모재와 나노구조 복합박막 사이의 응력을 이완시키기 위한 응력이완층이 될 수 있으며, 또 다른 예로서 내식성을 향상시키기 위한 내식층이 될 수도 있다. 그러나 이에 한정되지 않으며 박막의 구조적인 측면에서 나노구조 복합박막과 모재 사이에 개재될 수 있는 층을 모두 지칭한다.
- [81] 이러한 버퍼층으로는 상술한 결정질 합금타겟을 이용하여 성막한 비정질 합금박막이 이용될 수 있다. 구체적으로 스퍼터링 챔버 내에 나노 결정질 합금타겟을 장착한 후 스퍼터링으로 모재를 코팅하는 공정에서, 제1단계에서는 비반응성 스퍼터링 공정으로 모재의 상부에 비정질 합금박막을 소정의 두께만큼 형성한 후 상기 스퍼터링 챔버 내부로 질소가스를 도입하면서 스퍼터링을 수행하여 나노구조 복합박막을 형성할 수 있다. 이 경우 동일한 나노 결정질 합금타겟을 이용하여 버퍼층 및 나노구조 복합박막을 인-시츄(in-situ)로 형성할 수 있다. 그러나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 버퍼층인 비정질 합금박막과 나노구조 복합박막을 서로 다른 조성을 가지는 결정질 타겟을 이용하여 형성하는 것도 가능하며, 나아가 별도의 챔버에서 각각 형성하는 것도 포함할 수 있다.
- [82] 버퍼층의 다른 예로서 별도의 다른 타겟을 이용한 금속층, 예를 들어 Ti 타겟을 이용한 Ti층이 이용될 수 있다. 또 다른 예로서, 상술한 금속모재의 표면으로부터 Ti층과 비정질 합금박막층이 순차적으로 적층된 2중층으로 구성될 수 있다.
- [83] 이때 상기 버퍼층 및 나노구조 복합박막의 계면은 질소 또는 상기 버퍼층을 구성하는 원소들이 경사조성화된 경계층을 포함할 수 있다. 즉, 계면에서 조성이 급격하게 변화되지 않고 점진적으로 변화되어 조성이 경사를 가지는 경계층이 형성될 수 있다.
- [84] 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.
- [85] 스퍼터링 타겟의 제조
- [86] 나노구조 복합박막을 제조하기 위한 결정질 합금타겟을 제조하였다. 표 1 및 표 2에는 다양한 조성을 가지는 여러 비정질상 또는 비정질상이 포함된 합금주조재(지름 2mm봉재, 두께0.5mm 판재)를 800°C에서 어닐링한 경우의 특성 및 크랙발생 여부에 대한 결과가 요약되어 있다(합금타겟 2와 비교 1의 경우에는 700°C에서 어닐링하였음). 이때 상기 합금주조재는 지름이 2mm인 봉재이거나 두께가 0.5mm인 판재이었다.

[87] ㉔ 1

[Table 1]

합금타 겟	화학조성(at%)	주조재 형상 및 두께	조성(at%)					
			Zr	Al	M	Cu	Ni	Cu+N I
실시 예 1	$\text{Zr}_{63.9}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{26.1}$	$\phi 2\text{mm}$	63.9	10.0	0	26.1	0	26.1
실시 예 2	$\text{Zr}_{63.9}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{26.1}$	$\phi 2\text{mm}$	63.9	10.0	0	26.1	0	26.1
실시 예 3	$\text{Zr}_{69.6}\text{Al}_6\text{Cu}_{24.4}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	69.6	6.0	0	24.4	0	24.4
실시 예 4	$\text{Zr}_{70}\text{Al}_8\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6$	$\phi 2\text{mm}$	70	8.0	0	6.0	16	22.0
실시 예 5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	$\phi 2\text{mm}$	66.85	9.0	0	24.15	0	24.15
실시 예 6	$\text{Zr}_{71.6}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{1.85}\text{Cu}_{16}$ 55	$\phi 0.5\text{mmt}$	71.6	10.0	0	16.55	1.85	18.4
실시 예 7	$\text{Zr}_{66.2}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{23.8}$	$\phi 2\text{mm}$	66.2	10.0	0	23.8	0	23.8
실시 예 8	$\text{Zr}_{59}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{31}$	$\phi 2\text{mm}$	59	10.0	0	31.0	0	31.0
실시 예 9	$\text{Zr}_{49.8}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40.2}$	$\phi 2\text{mm}$	49.8	10.0	0	40.2	0	40.2
실시 예 10	$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$	$\phi 2\text{mm}$	55	10.0	0	30.0	5.0	35.0
실시 예 11	$\text{Zr}_{50.7}\text{Al}_{12.3}\text{Ni}_9\text{Cu}_{28}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	50.7	12.3	0	28.0	9.0	37.0
실시 예 12	$\text{Zr}_{52.6}\text{Al}_{16.4}\text{Cu}_{31}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	52.6	16.4	0	31.0	0	31.0
실시 예 13	$\text{Zr}_{52.2}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{27.8}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	52.2	20.0	0	27.8	0	27.8
실시 예 14	$\text{Zr}_{64.6}\text{Al}_{7.1}\text{Cr}_{2.2}\text{Cu}_{26.1}$	$\phi 2\text{mm}$	64.6	7.1	Cr: 2.2	26.1	0	26.1
실시 예 15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	$\phi 2\text{mm}$	63	8.0	Mo: 1.5	27.5	0	27.5

실시 예 16	$Zr_{70.5}Al_{10}Si_2Cu_{17.5}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	70.5	10.0	Si: 2.0	17.5	0	17.5
실시 예 17	$Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Nb_5Cu_{20}$	$\phi 2\text{mm}$	55	10.0	Nb: 5.0	20.0	10.0	30.0
실시 예 18	$Zr_{67.3}Al_{10}Si_1Cu_{21.7}$	$\phi 2\text{mm}$	67.3	10.0	Si: 1.0	21.7	0	21.7
실시 예 19	$Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$	$\phi 2\text{mm}$	62.5	10.0	Mo: 5.0	22.5	0	22.5
실시 예 20	$Zr_{65.2}Al_{10}Sn_{1.2}Cu_{23.6}$	$\phi 2\text{mm}$	65.2	10.0	Sn: 1.2	23.6	0	23.6
실시 예 21	$Zr_{64.7}Al_{10}In_1Cu_{24.3}$	$\phi 2\text{mm}$	64.7	10.0	In: 1.0	24.3	0	24.3
실시 예 22	$Zr_{64.5}Al_{10}Bi_1Cu_{24.5}$	$\phi 2\text{mm}$	64.5	10.0	Bi: 1.0	24.5	0	24.5
실시 예 23	$Zr_{63.9}Al_{10}Zn_{1.4}Cu_{24.7}$	$\phi 2\text{mm}$	63.9	10.0	Zn: 1.4	24.7	0	24.7
실시 예 24	$Zr_{63.8}Al_{10}V_{1.5}Cu_{24.7}$	$\phi 2\text{mm}$	63.8	10.0	V: 1.50	24.7	0	24.7
실시 예 25	$Zr_{62.9}Al_{10}Hf_1Cu_{26.1}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	62.9	10.0	Hf: 1.0	26.1	0	26.1
실시 예 26	$Zr_{61.6}Al_{12}Fe_8Cu_{18.4}$	$\phi 2\text{mm}$	61.6	10.0	Fe: 8.0	18.4	0	18.4
실시 예 27	$Zr_{59.3}Al_{10}Ti_{5.7}Ni_{1.8}Cu_{23.2}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	59.3	10.0	Ti: 5.7	23.2	1.8	25.0
실시 예 28	$Zr_{59.9}Al_{10}Ti_5Ni_{1.6}Cu_{23.5}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	59.9	10.0	Ti: 5.0	23.5	1.6	25.1
실시 예 29	$Zr_{63.5}Al_{10}Ag_2Cu_{24.5}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	63.5	10.0	Ag: 2.0	24.5	0	24.5
실시 예 30	$Zr_{68.9}Al_6Co_{3.5}Cu_{21.6}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	68.9	6.0	Co: 3.5	21.6	0	21.6
비교 예 1	$Zr_{50}Ni_{19}Ti_{16}Cu_{15}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	50	0.0	Ti: 16.0	15	19	34.0
비교 예 2	$Zr_{50}Ni_{19}Ti_{16}Cu_{15}$	$\phi 0.5\text{mmt}$	50	0.0	Ti: 16.0	15	19	34.0

예 3	Zr ₅₅ Al ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₅ Cu ₁₀	φ0.5mmt	55	20.0	Ti: 5.0	10.0	10.0	20.0
예 4	Zr ₅₅ Al ₁₉ Co ₁₉ Cu ₇	φ0.5mmt	55	19.0	Co: 19.0	7.0	0	7.0

[88] 표 2

[Table 2]

합금타겟	비정질 특성			결정립크기(μm)		어닐링재 경도측정	
	Tg	Tx	Tm	평균	최대	경도	크랙유무
실시예1	404	470	913	0.35	2.6	599	X
실시예2	404	470	913	0.13	1.15	710	X
실시예3	365	415	942	0.51	4.23	475	X
실시예4	375	466	878	0.58	2.86	562	X
실시예5	383	457	902	0.46	2.54	502	X
실시예6	367	400	881	0.45	2.78	494	X
실시예7	388	447	906	0.4	2.56	559	X
실시예8	410	471	870	0.38	3.21	665	X
실시예9	439	519	856	0.68	5.73	518	X
실시예10	425	488	842	0.58	3.69	610	X
실시예11	452	514	840	0.6	3.6	623	X
실시예12	449	499	862	0.42	2.27	605	X
실시예13	399	470	903	0.48	2.91	604	X
실시예14	384	452	893	0.49	4.99	564	X
실시예15	400	474	901	0.38	4.64	602	X
실시예16	396	463	904	0.45	2.47	604	X
실시예17	441	498	829	0.51	4.4	656	X
실시예18	396	463	903	0.37	3.24	570	X
실시예19	409	480	879	0.39	1.52	651	X

실시예20	404	463	906	0.42	3.36	576	X
실시예21	396	467	902	0.5	5.1	606	X
실시예22	400	462	907	0.56	4.17	612	X
실시예23	397	467	911	0.54	3.99	577	X
실시예24	399	455	889	0.42	2.73	584	X
실시예25	400	477	907	0.37	3.11	644	X
실시예26	410	477	869	0.43	2.44	607	X
실시예27	396	477	833	0.53	5.49	571	X
실시예28	397	475	856	0.58	4.50	587	X
실시예29	405	469	879	0.42	3.70	636	X
실시예30	371	423	898	0.50	4.91	542	X
비교예1	311	489	794	0.32	3.15	502	O
비교예2	311	489	794	4.69	53.94	594	O
비교예3	437	491	915	1.92	6.80	725	O
비교예4	484	536	949	0.18	0.65	773	O

[89] 표 2의 T_g, T_x, T_m은 각각 유리전이온도, 결정화 개시온도 및 용융온도(고상온도)를 나타낸다. 결정립의 크기는 KS D0205의 금속의 결정립 직경 측정법으로 측정하였다. 한편, 표 1의 M은 Zr, Al, Ni Cu 이외의 금속(하나 이상을 포함함)을 대표적으로 표시하는 기호이다.

[90] 표 1 및 표 2를 참조하면, 합금타겟 1 내지 30(실시예 1 내지 30)은 어닐링 후 0.1 μ m 내지 약 1 μ m 범위의 크기를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 결정질 조직을 나타내었다. 이러한 조직을 나타내는 경우에는 압흔시험 후 모두 크랙이

관찰되지 않았다. 예시적으로 도 1에는 합금타겟 1의 미세조직 및 크랙발생을 확인하기 위한 압흔시험 후의 표면을 관찰한 결과가 도시되어 있다.

- [91] 이에 비해, 합금 내 Al이 포함되지 않은 합금타겟(타겟 비교1) 및 어닐링 온도가 용점 이상인 합금타겟(타겟 비교 2)의 경우에는 크랙이 발생하였다. 또한 Cu의 조성이 15원자%에 미만이고 M(즉, Co)의 조성이 8중량% 이상인 실시예(타겟 비교 4)의 경우에도 역시 크랙발생이 관찰되었다. 한편, Zr, Al, Cu, Ni외에 다른 이종금속이 더 첨가되는 경우에는 Al의 조성이 20원자% 이상인 경우에 크랙발생이 관찰되었다(비교 3). 도 2a 내지 2c에는 비교예 2 내지 4의 크랙발생 테스트 후 미세조직을 관찰한 결과가 나타나 있다.

[92] 비정질 합금박막의 제조

- [93] 이상과 같은 방법에 의해 제조된 결정질 합금타겟을 이용한 스퍼터링법으로 박막을 성막하였다. 스퍼터링은 Ar 분위기에서 금속박막을 형성하는 비반응성 스퍼터링(non-reactive sputtering)을 수행하였다.

- [94] 도 3에는 스퍼터링에 사용된 마그네트론 스퍼터링 장비(100)의 개략도가 나타나 있다. 챔버(101) 내 타겟(102)과 기관홀더(103)와의 거리는 50~80mm 범위로 조절하였다. 공정 중 챔버압력은 5mTorr로 유지하였으며 투입되는 가스의 총 유량을 36sccm으로 하였다. 비반응성 스퍼터링으로 성막하는 경우에는 가스라인(106)을 통해 Ar만을 투입하였다. 반응성 스퍼터링으로 성막하는 경우에는 가스라인(107)을 통해 질소가스를 3~5sccm으로 하면서 투입하였으며, 나머지 유량은 가스라인(106)을 통해 Ar을 투입하였다.

- [95] 타겟(102)에는 파워공급장치(104)를 통해 200~450W 범위의 파워가 인가되도록 하였으며, 기관(103)은 별도의 가열장치에 의해 가열하지 않았다. 기관홀더(103)에는 스퍼터링 공정 전에 기관표면을 플라즈마 세정을 하기 위해 기관에 직류펄스를 인가할 수 있는 펄스공급장치(105)를 연결하였다. 기관으로는 고속도강(High speed steel) 및 실리콘 웨이퍼를 이용하였다.

- [96] 얻어진 박막의 평가를 위해서 박막의 경도 및 탄성계수는 나노 인덴테이션 방법으로 측정하였고, 박막의 구조 및 결정성의 확인은 X선 회절분석을 이용하였다. 미세구조를 관찰하기 위하여 단면 구조 관찰은 SEM(scanning electron microscopy)으로 측정하였고, 박막의 성분은 EPMA(electron probe X-ray microanalysis)와 GDOES(glow discharge optical emission spectrometry)로 분석하였다. 박막내부의 미세구조와 결정립 크기는 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy)을 이용하여 분석하였다.

- [97] 표 3에는 상술한 박막제조에 이용된 결정질 합금타겟의 일련번호 및 그에 해당하는 조성이 나타나 있다.

- [98] 표 3

[Table 3]

	조성(원자%)			
Target	Zr	Al	M	Cu
1	63.9	10	-	26.1
5	66.85	9	-	24.15
14	64.6	7.1	Cr : 2.2	26.1
15	63	8	Mo : 1.5	27.5
16	70.5	10	Si : 2	17.5
18	67.3	10	Si : 1	21.7
19	62.5	10	Mo : 5	22.5
23	63.9	10	Zn : 1.4	24.7
31	64.4	12	Co : 3	20.6
32	57.3	10	Ni : 5	27.7
33	59.3	12.2	Ag : 3.5	25
34	65.6	10	Co : 3	21.4
35	56.3	9.3	Fe : 5	29.4
비교4	70	-	-	30

[99] 도 4 및 도 5는 타겟 1($\text{Zr}_{63.9}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{26.1}$) 및 타겟 19($\text{Zr}_{62.5}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Cu}_{22.5}$)를 이용한 비반응성 스퍼터링에 의해 성막된 박막들의 결정구조를 X선 회절분석기로 분석한 결과를 나타낸다. 스퍼터링 공정 중 타겟과 기판의 거리는 50mm로 유지한 상태에서 타겟에 인가된 파워를 150W에서 350W로 변화시켰다. 한편, 제조된 박막의 분석결과는 멜트 스피닝(melt spinning)을 이용한 급속응고법으로 제조된 리본의 X선 회절분석 결과와 비교하였다.

[100] 도 4 및 도 5를 참조하면, Ar가스만을 이용하여 제조된 비반응성 스퍼터링 박막들은 모두 비정질 구조로 확인되었다. 이때 스퍼터링의 중요한 공정 변수인 스퍼터링 파워(즉 타겟에 인가된 파워)에 따른 박막의 X선 회절분석 결과, 모든 조건에서 거의 동일한 특성을 보였다. 즉, 비정질 구조의 특징인 넓어진 브래그 피크(diffuse bragg peak)의 위치(2θ 값)는 모물질인 해당 리본의 위치와 거의 유사하였다. 즉 스퍼터링에 의해 제조된 박막은 비정질 박막으로서 그 브래그 피크의 위치가 해당 조성의 리본과 1 μm 만 내에서 거의 동일한 값을 나타내었다. 이는 모물질인 결정질 합금의 조성이 비반응성 스퍼터링과정을 통하여 박막내로 거의 합동전사(congruent transfer)된 것을 의미한다.

[101] 도 6a 내지 6c는 각각 타겟 1($\text{Zr}_{63.9}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{26.1}$), 타겟 31($\text{Zr}_{64.4}\text{Al}_{12}\text{Co}_3\text{Cu}_{20.6}$) 및 타겟

19($Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$)을 이용하여 비반응성 스퍼터링으로 성막한 박막들의 단면조직을 SEM으로 배율을 달리하여 관찰한 사진이다.

[102] 도 6a 내지 6c에서 보듯이 10,000배에서는 거의 피쳐레스(featureless)한 단면형태를 보였으나 100,000배로 자세히 관찰할 경우, 비정질 조직에서 나타나는 베인(vein) 구조가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이는 파단 시 비정질 조직이 변형을 많이 하면서 형성되는 구조적인 특성으로서 비정질 박막의 우수한 기계적 특성을 보여주는 결과이다. 이러한 특성 때문에 비반응성 스퍼터링에 의해 형성되는 비정질층이 반응성 스퍼터링에서 형성되는 고경도의 나노구조 복합박막에 대한 버퍼층(buffer layer)로서 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

[103] 표 4에는 타겟 1($Zr_{63.9}Al_{10}Cu_{26.1}$), 타겟 31($Zr_{64.4}Al_{12}Co_3Cu_{20.6}$), 타겟 19($Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$) 및 타겟 비교4($Zr_{70}Cu_{30}$)을 이용하여 비반응성 스퍼터링으로 성막된 박막의 EPMA 분석 결과가 나타나 있다. 타겟에 인가된 파워(타겟 파워)는 150W와 200W 이었다. 모든 박막층에서 합금타겟과 비교하여 성분차이가 약 1원자% 이하로 거의 동일한 값을 보였다. 이러한 결과는 표면만이 아니라 성막된 박막층 두께 전체에서 동일한 것으로 조사되었다.

[104] 표 4

[Table 4]

			박막의 조성				
타겟	조성	파워	Zr	Cu	Al	Mo	Co
비교4	$Zr_{70}Cu_{30}$	150W	72.45	27.55			
비교4	$Zr_{70}Cu_{30}$	200W	73.12	26.88			
1	$Zr_{63.9}Al_{10}Cu_{26.1}$	150W	65.77	23.48	10.75		
1	$Zr_{63.9}Al_{10}Cu_{26.1}$	200W	66.23	22.12	11.65		
19	$Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$	150W	62.31	21.01	10.78	5.90	
19	$Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$	200W	62.45	20.62	10.83	6.10	
31	$Zr_{64.4}Al_{12}Co_3Cu_{20.6}$	150W	64.51	18.63	13.44	-	3.42
31	$Zr_{64.4}Al_{12}Co_3Cu_{20.6}$	200W	63.77	18.88	13.76	-	3.59

[105] 도 7은 표 4의 타겟 19($Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$)를 이용하여 성막된 비정질 합금박막의 GEOES 분석결과이다. 도 7을 참조하면, 모든 성분 원소들이 성막된 박막 두께에서 균일하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 본 발명에 의할 시

제조된 박막 조성이 합금타겟과 거의 동일한 조성을 나타내며, 이는 상기 타겟의 조성이 박막으로 거의 균일하게 전사됨에 따라 나타낸 결과이다.

[106] 나노구조 복합박막의 제조

[107] 이러한 결정질 합금타겟을 이용하여 나노구조 복합박막을 형성하였다. 스퍼터링은 Ar 및 N₂ 혼합 분위기에서 질화막을 포함하는 박막을 형성하는 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)을 수행하였다.

[108] 이때 스퍼터링은 공정변수로서 플라즈마 생성파워, 거리 및 질소 가스량을 변화시켰다. 표 4에는 예시적으로 타겟 5(Zr_{66.85}Al₉Cu_{24.15}), 타겟 15(Zr₆₃Al₈Mo_{1.5}Cu_{27.5}) 및 타겟 32(Zr_{57.3}Al₁₀Ni₅Cu_{27.7})을 이용하여 300W의 타겟 인가 파워로 성막할 경우의 박막두께 및 증착률이 나타나 있다.

[109] 표 5를 참조하며, 거리와 가스 유량에 상관없이 거의 동일한 질화 특성을 보였으며, 성막된 박막층은 모두 금색을 나타내었다. 이때 증착율은 8cm 거리에서도 0.05 μ m/분 이상의 값을 보여 증착 속도도 매우 우수한 것으로 나타났다.

[110] 도 8a 내지 8d는 타겟 5(Zr_{66.85}Al₉Cu_{24.15})를 이용하여 성막조건에 따른 나노구조 복합박막의 X선 회절분석 결과를 정리한 결과이다. 도 8a는 타겟-시편 거리를 4.5cm, 질소유량을 4.5sccm로 유지하면서 타겟 파워 280W, 300W, 340W, 360W로 변경시키면서 제조한 시편에 대한 분석결과이며, 도 8b는 도 8a의 조건과 타겟-시편 거리가 5cm인 점을 제외하고 같은 조건에서 제조한 시편을 분석한 결과이다. 도 8c는 타겟-시편 거리를 4.5cm, 타겟 파워를 300W로 유지하면서 질소유량을 4, 4.5, 5sccm 변화시키면서 제조한 시편의 분석결과이다. 도 8d는 도 8c의 조건과 타겟-시편 거리가 5cm, 타겟 파워를 300W로 유지하면서 질소유량을 3, 3.5, 4, 4.5sccm으로 변화시키면서 제조한 시편의 분석결과이다.

[111] X선 회절분석 결과, 모든 박막에서 질화 반응에 의해 형성된 Zr 질화물의 피크가 관찰되었다. 이때 Zr 질화물은 ZrN가 관찰되었다. 성막된 Zr 질화물 중 ZrN은 성막조건에 따라 우선방위가 변화하였다. 예를 들어 도 8a 내지 도 8c의 경우에는 (111) 우선방위가 관찰되었으나, 도 8d를 참조하면, 타겟 파워가 300W이고 질소의 유량이 3sccm이 조건에서는 ZrN의 (200) 우선방위가 나타났다.

[112] 표 5

[Table 5]

타겟	합금조성	타겟-시편거리	질소유량	박막두께(μm)	증착률($\mu\text{m}/\text{m in.}$)
5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	5cm	3.5 sccm	1.07	0.107
5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	5cm	4 sccm	0.89	0.089
5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	6.5cm	3.5 sccm	0.70	0.069
5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	6.5cm	4 sccm	0.71	0.071
5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	8cm	3.5 sccm	0.62	0.062
5	$\text{Zr}_{66.85}\text{Al}_9\text{Cu}_{24.15}$	8cm	4 sccm	0.70	0.070
15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	5cm	3.5 sccm	0.81	0.081
15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	5cm	4 sccm	0.98	0.098
15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	6.5cm	3.5 sccm	0.60	0.060
15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	6.5cm	4 sccm	0.65	0.065
15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	8cm	3.5 sccm	0.56	0.056
15	$\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$	8cm	4 sccm	0.46	0.046
32	$\text{Zr}_{57.3}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{27.7}$	5cm	3.5 sccm	1.17	0.117
32	$\text{Zr}_{57.3}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{27.7}$	5cm	4 sccm	1.21	0.121
32	$\text{Zr}_{57.3}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{27.7}$	6.5cm	3.5 sccm	0.71	0.071
32	$\text{Zr}_{57.3}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{27.7}$	6.5cm	4 sccm	0.77	0.077
32	$\text{Zr}_{57.3}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{27.7}$	8cm	3.5 sccm	0.58	0.058
32	$\text{Zr}_{57.3}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{27.7}$	8cm	4 sccm	0.61	0.061

[113] 도 9a 내지 9d는 타겟 15($\text{Zr}_{63}\text{Al}_8\text{Mo}_{1.5}\text{Cu}_{27.5}$)을 이용하여 성막한 박막의 화학결합 상태를 확인하기 위한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과가 나타나 있다. 도 9a, 9b, 9c 및 9d에는 각각 Zr, Al, Mo, Cu의 분석결과가 나타나 있다.

[114] 도 9a 내지 9c를 참조하면, Zr 및 Al의 경우에는 ZrN 및 AlN로 존재하며, 다만 약간의 산화물상으로도 존재할 수 있는 것으로 관찰되었다. 이는 스퍼터링 공정 중 스퍼터링 장치 내부의 잔류 산소가 Zr 및 Al과 결합하면서 생성된 것으로 판단된다. Mo의 경우에는 MoN 및 Mo가 공존하는 것으로 나타났다. 다만 9d를 참조하면, Cu의 경우는 금속 Cu 상태로 존재하는 것으로 분석되었다.

[115] 이로부터 X선 회절분석결과에서 질화물상을 형성하는 Al, Mo의 질화물상의 피크가 관찰되지 않는 이유는 이러한 금속원소들의 질화물의 상태로 Zr 질화물, 예를 들어 ZrN에 고용되기 때문으로 사료되었다.

[116] 또한 Cu 등과 같이 질화반응이 잘 일어나지 않는 원소들은 금속상태로

존재하나, 나노 결정립의 경계 지역에 위치하거나 비정질 특성을 가지고서 존재함으로써, X선 회절분석에서 검출되지 않는 것으로 사료되었다.

- [117] 본 실시예에서는 Zr 질화물로 ZrN가 형성되었으나, 본 발명에 있어서 Zr 질화물은 ZrN에만 한정되지 않으며, 공정변수의 변화에 따라 예를 들어 투입되는 질수의 유량 감소에 따라 Zr 질화물로서 Zr_2N 가 형성될 수 있다.
- [118] 도 10a 내지 10c는 각각 타겟 5($Zr_{66.85}Al_9Cu_{24.15}$), 타겟 15($Zr_{63}Al_8Mo_{1.5}Cu_{27.5}$) 및 타겟 34($Zr_{65.6}Al_{10}Co_3Cu_{21.4}$)을 이용한 반응성 스퍼터링에 의해 성막된 나노구조 복합박막층에 대해서 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 측정한 조도 결과이다.
- [119] 도 9a 내지 9c를 참조하면 성막된 나노구조 복합박막에서 Ra가 1 nm 이하인 매우 우수한 조도값을 나타내었다. 이는 자동차 부품업체에서 규정하고 있는 10 nm보다도 매우 우수한 값이다.
- [120] 도 11에는 다양한 조성을 가지는 나노 결정질 합금타겟을 이용한 반응성 스퍼터링에 의해 성막된 박막들을 나노 인덴테이션 방법으로 측정한 경도(Hardness) 및 탄성계수(Elastic Modulus)가 나타나 있다. 도 11의 x축은 반응성 스퍼터링에 이용된 결정질 합금타겟의 조성이 나타나 있다. 도 10을 참조하면, 모든 나노구조 복합박막에서 고경도 세라믹재료에 버금가는 약 20 GPa이상의 높은 경도값을 보이면서, 탄성계수는 약 250GPa 이하로서 상용 금속소재인 강과 유사한 값을 나타내었다. 이로부터 본 발명의 나노구조 복합박막은 강과 같은 금속소재에 코팅될 경우 고경도 세라믹재료에 비해 고경도와 함께 높은 내구성을 같이 구현할 수 있음을 알 수 있다.
- [121] 도 12a 및 12b는 각각 타겟 34($Zr_{65.6}Al_{10}Co_3Cu_{21.4}$)를 이용하여 비반응성 스퍼터링 및 반응성 스퍼터링으로 성막한 박막에 대한 고분해능 투과전자현미경의 분석결과가 나타나 있다.
- [122] 도 12a를 참조하면, 비반응성 스퍼터링에 의해 성막된 박막은 SAD(selected area diffraction) 패턴에서 비정질상의 특징인 할로 패턴(Halo pattern)이 관찰되었으며(11a의 우측 상부), 고배율사진에서 격자의 배열이 관찰되지 않았다.
- [123] 한편, 도 12b를 참조하면, 반응성 스퍼터링에 의해 성막된 박막은 고배율 사진에서 원자들이 방향성 있게 배열된 모습이 관찰되었으며 원자들이 규칙적으로 배열된 영역에 대한 확인을 통해 약 5~10 nm의 크기를 가지는 결정립을 관찰할 수 있었다. 또한 SAD 패턴에서는 나노 결정 구조에서 보여지는 링 패턴(ring patterns)을 나타냈다. 도 13a 내지 13e에는 도 12b의 박막에 대한 단면 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석 결과로서, 박막을 구성하는 원소들이 모두 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있었다.
- [124] 표 6에는 나노구조 복합박막의 밀착력을 향상시키기 위한 버퍼층 형성에 대한 실험 결과가 정리되어 있다. 버퍼층으로는 비정질 합금박막 및 Ti층이 이용되었다. 비정질 합금박막 및 나노구조 복합박막은 타겟 5($Zr_{66.85}Al_9Cu_{24.15}$)를

이용하여 제조하였으며, Ti층은 Ti 타겟을 이용하여 제조하였다. 기판으로는 고속도강이 이용되었다.

[125] 표 6

[Table 6]

구분	타겟	버퍼층 종류	코팅조건	파워	임계값 [N]	버퍼 층두 께 [μm]	나노구조 복합박막 두께 [μm]	전체 두께 [μm]
1	5	Ti층/비정질 합금박막 2중층	5cm/4.5sccm	300W	50.0	0.55	2.00	2.55
2	5	Ti층/비정질 합금박막 2중층	5cm/4.5sccm	340W	50.0	0.81	2.10	2.91
3	5	Ti층/비정질 합금박막 2중층	5cm/4sccm	320W	28.4	0.74	2.62	3.36
4	5	비정질 합금박막	5cm/4.5sccm	300W	39.7	0.53	2.53	3.06
5	5	비정질 합금박막	5cm/4.5sccm	340W	28.0	0.51	3.26	3.77
6	5	비정질 합금박막	5cm/4sccm	320W	50.0	0.38	1.96	2.34
7	5	Ti층	5cm/4.5sccm	300W	33.2	0.40	2.88	3.28
8	5	Ti층	5cm/4.5sccm	340W	21.4	0.39	2.37	2.76
9	5	Ti층	5cm/4sccm	320W	34.9	0.20	2.71	2.91

[126] 우선 반응성 스퍼터링을 통해 나노구조 복합박막을 형성하기 전에 상기 타겟을 이용하여 비반응성 스퍼터링을 이용하여 비정질 박막층을 형성하거나 Ti 타겟을 이용하여 Ti층을 형성하였다. 경우에 따라서는 Ti층 및 비정질 합금박막을 순차적으로 형성하여 2층을 이루어진 버퍼층을 형성하였다. 밀착력은 스크래치 테스터(scratch tester)를 이용하여 박막의 박리가 일어나는 임계값으로 비교하였다.

[127] 표 6을 참조하면, 모든 20N 이상의 높은 밀착력을 나타내었으며, 조건에 따라

자동차 부품에 요구되는 밀착력인 30 N 이상의 높은 밀착력을 보였으며, 금형 등에 사용할 경우에도 문제가 없을 것으로 사료되는 50 N 이상의 높은 밀착력이 확인되었다. 도 14a 내지 14c에는 각각 50N 이상의 높은 밀착력을 보인 시편(시편 1, 2, 6)의 스크래치 테스트 후의 인텐터 자국을 관찰한 결과가 나타나 있다. 도 14a 내지 14c를 참조하면, 모든 시편에서 인텐터 자국 주위에서 박막의 심한 박리가 관찰되지 않음을 알 수 있으며, 이로부터 매우 우수한 밀착성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[128] 본 발명의 실험예를 따르는 나노구조 복합박막은 매우 우수한 내열특성을 나타내었다. 도 15에는 타겟 비교4($Zr_{70}Cu_{30}$), 타겟 5($Zr_{66.85}Al_9Cu_{24.15}$) 및 타겟 19($Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$)을 이용하여 제조한 박막에 대한 내열성 평가를 200, 300, 400, 500 °C에서 3시간 열처리를 행한 후 (자동차 부품에 대한 평가조건) 표면상태에 대한 관찰결과가 나타나 있으며, 도 16에는 각 시편에 대한 X선 회절 결과가 나타나 있다. 이때 시편은 마모 실험을 위해 사용되는 열처리된 고속도강을 모재로 하여 처리하였다.

[129] 도 15 및 도 16를 참조하면, 열처리 후 표면상태에 대한 조사 결과 200, 300 °C까지는 아무런 변화가 없었으나 2원계 합금인 타겟 비교4($Zr_{70}Cu_{30}$)에 의해 제조된 박막의 경우, 400 °C 열처리 후 도 15에서 보이듯이 표면이 손상되는 것으로 확인되었다. 이러한 경향은 X선 회절을 통해서도 확인이 가능한데 도 16에 정리된 열처리 전후 시편에 대한 X선 회절분석 결과 타겟 비교4($Zr_{70}Cu_{30}$)에 의해 제조된 박막의 경우에는 400 °C 열처리 후, 상의 변화가 발생하는 것을 알 수 있었다. 이는 산화물의 형성에 의한 것으로 사료되었다.

[130] 이에 비해 타겟 5($Zr_{66.85}Al_9Cu_{24.15}$) 및 타겟 19($Zr_{62.5}Al_{10}Mo_5Cu_{22.5}$)을 이용하여 제조한 박막의 경우에는 결정립 성장 및 결정성의 증가로 ZrN의 피크 강도(peak intensity)가 증가하는 것이 관찰되었으나 상변화는 없는 것으로 나타났다.

[131] 표 7에는 나노구조 복합박막의 윤활 마찰 시험을 위한 시편의 조건이 요약되어 있다.

[132] 표 7

[Table 7]

구분	내용
마찰시험조건	마찰시험 장치 : 왕복동형 고온마찰시험기, 하중 : 50, 100, 200, 300N, 왕복거리 : 10mm, 속도 : 5Hz(100mm/sec.), 온도 : 90°C, 150°C
기판(substrate)	재질 및 형태 : 고속도강, 34 x 20 x 1.5 mmt, 특성 : quenching열처리, 경도 700±50Hv, 표면조도 : Ra 0.01~0.015 μ m
상대재(Counter)	재질 및 형태 : SCM415, Φ 12mm x 4mmt, 특성 : 침탄처리, 경도 800±50Hv, 표면조도 : Ra 0.095~0.105 μ m
오일	오일 종류 : 5W20 + MODTC, 오일투입량 : 1 drop(0.004±0.001g) or (4±1mg)
코팅층 두께	버퍼층 : 0.5±0.1 μ m, 나노구조 복합박막 : 2.5±0.2 μ m

- [133] 성막을 위한 모재로서 20 mm X 34 mm 크기의 고속도강을 quenching 처리하여 표면경도가 700 Hv가 되도록 강화시킨 후 표면조도가 0.01 μ m이하가 되도록 폴리싱 처리하였다. 한편 버퍼층으로는 타겟 5(Zr_{66.85}Al₉Cu_{24.15})을 이용하여 성막한 비정질 합금박막, Ti층 및 Ti층/비정질 합금박막(2중층) 형성한 후 나노구조 복합박막을 증착하여 전체 박막의 두께는 3 μ m이상이 되도록 하였다. 윤활 마찰 시험 중 하중은 50~300 N까지 변화 시켰으며, 온도는 90 °C와 150 °C에서 진행하였다. 윤활 마찰 시험에 사용한 오일은 5W20 베이스오일에 마찰조정제로서 MoDTC가 첨가된 오일을 사용하였으며 10분 간 진행하였다.
- [134] 도 17은 버퍼층 종류에 따른 나노구조 복합박막의 마찰 계수를 측정한 결과가 나타나 있다. 도 17을 참조하면, 전체적으로 비정질 합금박막을 버퍼층으로 사용한 경우가 우수한 마찰계수를 보이는 것으로 나타났으며 밀착력 테스트에서 가장 우수한 밀착력을 보였던 Ti층/비정질 합금박막(2중층) 버퍼층의 경우도 낮은 마찰계수 값을 보였다.
- [135] 도 18과 도 19에는 본 발명을 따르는 나노구조 복합박막의 90 °C와 150 °C에서 100 N의 하중으로 10 분 간 마찰 실험을 수행한 경우의 마찰계수(friction coefficient)결과가 정리되어 있다. 도 18 및 도 19의 x축에는 나노구조 복합박막의 제조에 이용된 타겟의 조성이 나타나 있다. 한편, 비교예로서 기존 자동차 부품에 적용중인 DLC 코팅층 및 박막이 형성되지 않은 모재를 같이 평가하였다.
- [136] 도 18 및 도 19를 참조하면, 90 °C 및 150°C에서는 모든 조성의 박막에서 DLC보다 현저하게 저감된 특성을 나타내었다.
- [137] 특히 Co를 포함하는 박막과 Mo를 포함하는 박막의 경우는 90°C보다 150°C에서 더 낮은 마찰 계수를 보이는 것으로 나타났다. 이는 이들 박막이 고온

윤활환경에서 반응을 일으켜서 마찰에 유리한 물질을 잘 만들어 내기 때문인 것으로 사료되었다.

- [138] 제시된 윤활 실험 결과 우수한 특성을 보인 타겟 19($\text{Zr}_{62.5}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Cu}_{22.5}$) 및 타겟 31($\text{Zr}_{64.4}\text{Al}_{12}\text{Co}_3\text{Cu}_{20.6}$)을 이용하여 성막한 나노구조 복합박막에 대해서는 윤활 마찰 시험에 소요되는 시간은 1시간으로 증가시켜 2차 테스트를 진행하였으며, 그 결과를 도 20에 도시하였다. 이때 비교예로서는 DLC 코팅막을 이용하였다.
- [139] 도 20을 참조하면, DLC 코팅막의 경우, 마모 실험동안 변화 없이 동일한 마찰계수를 보이는 것으로 나타났는데 반면 본 발명의 실험예의 경우에는, 초기 마찰계수는 증가하다가 급격하게 감소하여 안정된 상태의 마찰 계수를 유지하는 것으로 나타났다. 특히 Co가 포함된 타겟 31($\text{Zr}_{64.4}\text{Al}_{12}\text{Co}_3\text{Cu}_{20.6}$)를 이용하여 제조한 나노구조 복합박막의 경우 0.01이하에 근접하는 초윤활 특성을 보이는 것으로 나타났다. 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 연구에서 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.
- [140] 이렇게 초기에 높았던 마찰계수가 마찰 마모 중에 발생하는 반응에 의해 낮아지는 것을 초기 길들이기라고 하며 이때 걸리는 시간을 길들이기 시간(break in time)이라고 하는데 위의 실험 결과에서 나타난 현상을 도 21에 정리하였다. DLC의 경우 마모 시간에 관계없이 마찰계수가 동일하게 계속 유지되는 것으로 나타났으나, 본 발명을 따르는 나노구조 복합박막의 경우 초기 높은 마찰 계수에서 윤활상과의 반응을 통해 마찰 계수가 급격히 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다.
- [141] 이러한 본 발명을 따르는 나노구조 복합박막은 고경도와 우수한 밀착성을 보이면서 동시에 종래에 비해 현저하게 우수한 저마찰 특성을 나타내었다. 이러한 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.
- [142] 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.

[143]

청구범위

[청구항 1]

스퍼터링 장치 내부로 질소 또는 질소가스(N₂) 또는 질소(N)를 포함하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 기판 상에 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Zr이 잔부로 이루어진,

질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.

[청구항 2]

스퍼터링 장치 내부로 질소 또는 질소가스(N₂) 또는 질소(N)를 포함하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 기판 상에 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti, Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 함이 8원자% 이하(0초과), Zr이 잔부로 이루어진,

질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.

[청구항 3]

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 나노구조막을 형성하는 단계 전에 상기 기판 상에 버퍼층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.

[청구항 4]

제3항에 있어서,
상기 버퍼층은 비정질 합금박막 또는 Ti층을 포함하는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.

[청구항 5]

제3항에 있어서,
상기 버퍼층은 모재로부터 Ti층 및 비정질 합금박막이 순차적으로 적층된 2중층 구조를 가지는, 질소를 포함하는 나노구조막의

- 제조방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 버퍼층 및 나노구조막의 계면은 질소 또는 상기 버퍼층을 구성하는 원소들이 경사조성화된 경계층을 포함하는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 비정질 합금박막은 상기 합금타겟을 스퍼터링하여 제조하는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말은,
상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및
상기 용탕에 가스를 분무하는 단계;
를 포함하는 어토마이징법에 의해 제조되는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 복수개의 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본은,
상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및
상기 용탕을 회전하는 롤에 투입하는 단계;
를 포함하는 멜트스피닝법에 의해 제조되는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조제 또는 나노결정질 합금주조제인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 비정질 주조제 또는 나노결정질 주조제는,
상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및
상기 용탕을 구리금형 내부와 외부의 압력차를 이용하여 상기 구리금형에 주입하는 단계;
를 포함하는 구리금형주조법에 의해 제조되는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.

- [청구항 14] 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 Ar 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 기관 상에 비정질 합금막을 형성하는 단계;를 포함하며,
상기 비정질 합금막은 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않으며,
상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Zr이 잔부로 이루어진,
비정질 합금막의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 비정질 합금막은 Al이 5 내지 20원자%, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, 잔부가 Zr으로 이루어진, 비정질 합금막의 제조방법.
- [청구항 16] 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 Ar 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 기관 상에 비정질 합금막을 형성하는 단계;를 포함하며,
상기 비정질 합금막은 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않으며,
상기 합금타겟은, 비정질 형성능을 가지는 3 이상의 금속원소로 이루어진 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 결정화 개시온도 이상 용융온도 미만의 온도범위에서 어닐링 처리하여 평균크기가 0.1 내지 5 μm 범위를 가지는 결정립이 균일하게 분포하는 미세조직을 가지고, 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti, Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 합이 8원자% 이하(0초과), Zr이 잔부로 이루어진,
비정질 합금막의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 비정질 합금막은 Al이 5 이상 20원자% 미만, Cu 및 Ni 중에서 선택되는 어느 하나 이상이 15 내지 40원자%, Cr, Mo, Si, Nb, Co, Sn, In, Bi, Zn, V, Hf, Ag, Ti, Fe 중에서 선택되는 어느 하나 이상의

합이 8원자% 이하(0초과), Zr이 잔부로 이루어진, 비정질 합금막의 제조방법.

[청구항 18]

제14항 또는 제16항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말인, 비정질 합금막의 제조방법.

[청구항 19]

제18항에 있어서,
상기 비정질 합금분말 또는 나노결정질 합금분말은,
상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및
상기 용탕에 가스를 분무하는 단계;
를 포함하는 어토마이징법에 의해 제조되는, 비정질 합금막의 제조방법.

[청구항 20]

제14항 또는 제16항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 복수개의 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본인, 비정질 합금막의 제조방법.

[청구항 21]

제20항에 있어서,
상기 비정질 합금리본 또는 나노결정질 합금리본은,
상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및
상기 용탕을 회전하는 롤에 투입하는 단계;
를 포함하는 멜트스피닝법에 의해 제조되는, 비정질 합금막의 제조방법.

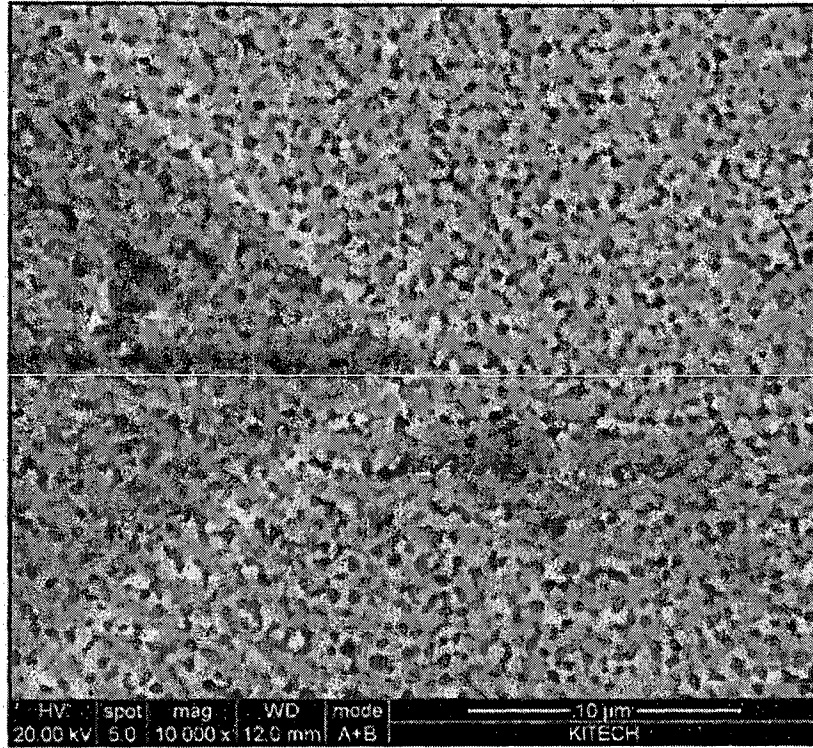
[청구항 22]

제14항 또는 제16항에 있어서,
상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금은 비정질 합금주조재 또는 나노결정질 합금주조재인, 비정질 합금막의 제조방법.

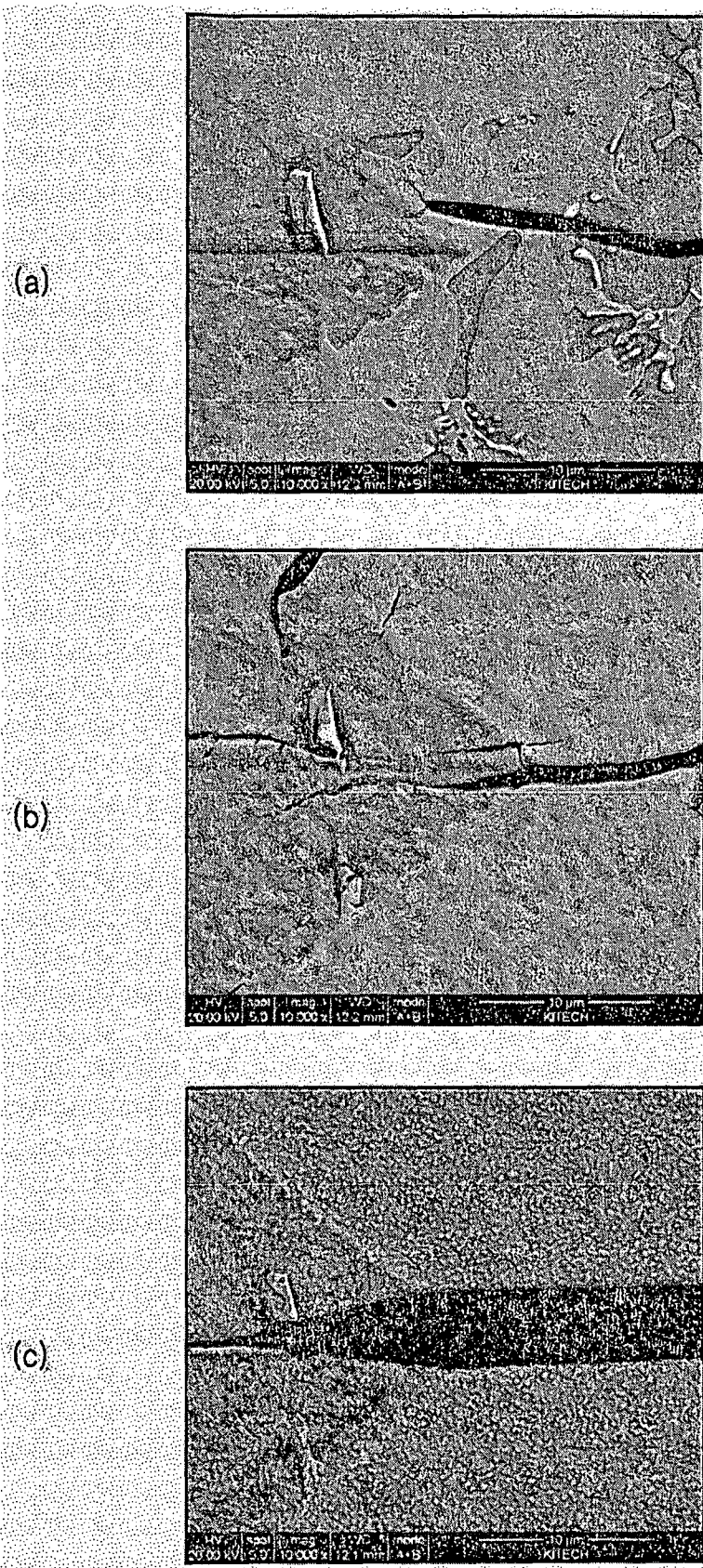
[청구항 23]

제22항에 있어서,
상기 비정질 주조재 또는 나노결정질 주조재는,
상기 3 이상의 금속원소가 용해된 용탕을 준비하는 단계; 및
상기 용탕을 구리금형 내부와 외부의 압력차를 이용하여 상기 구리금형에 주입하는 단계;
를 포함하는 구리금형주조법에 의해 제조되는, 비정질 합금막의 제조방법.

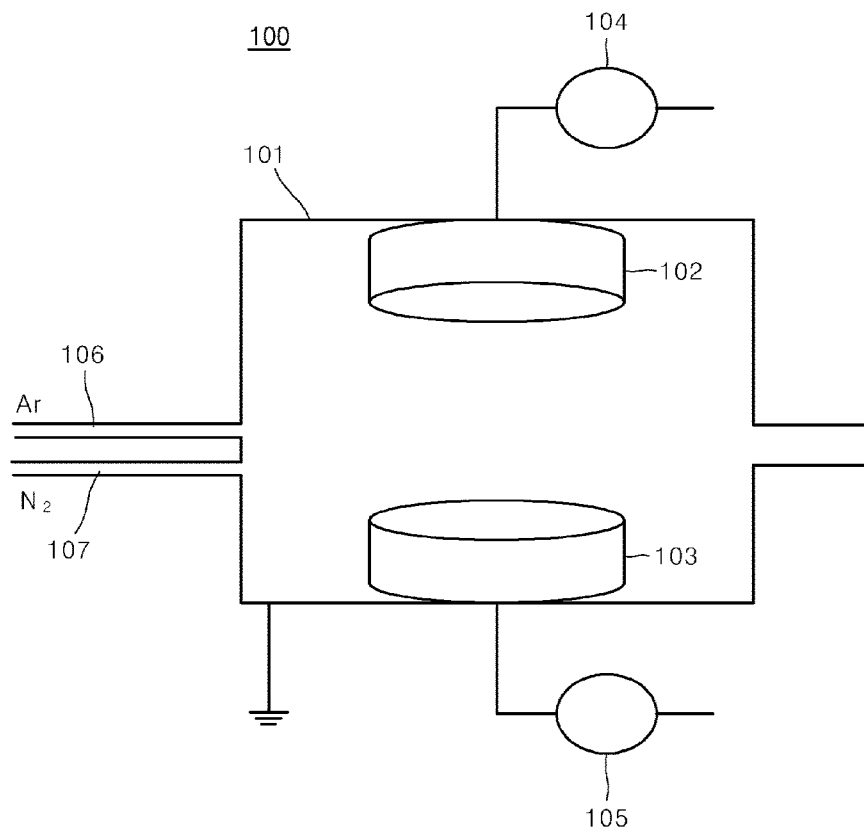
[Fig. 1]



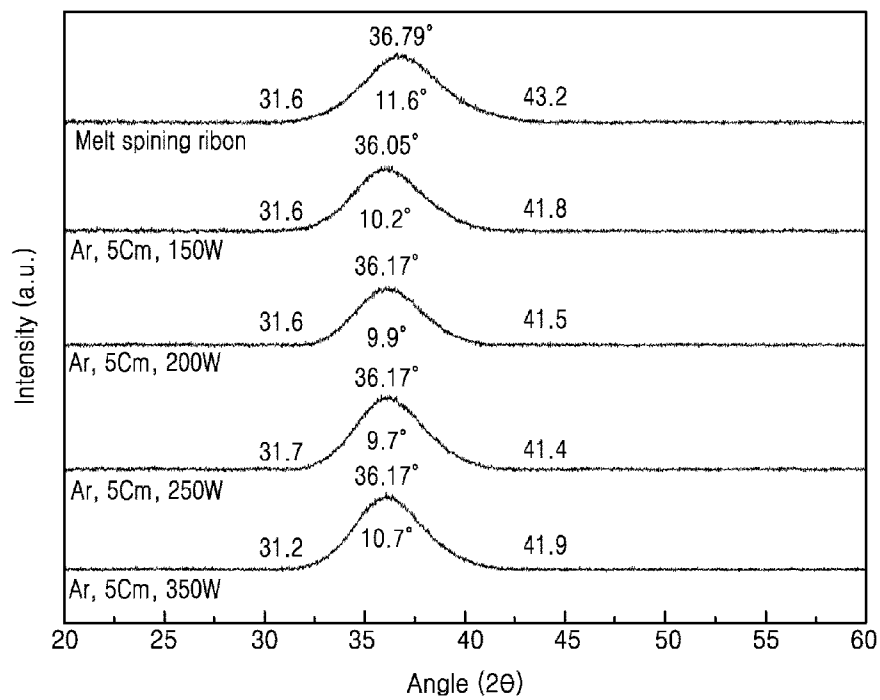
[Fig. 2]



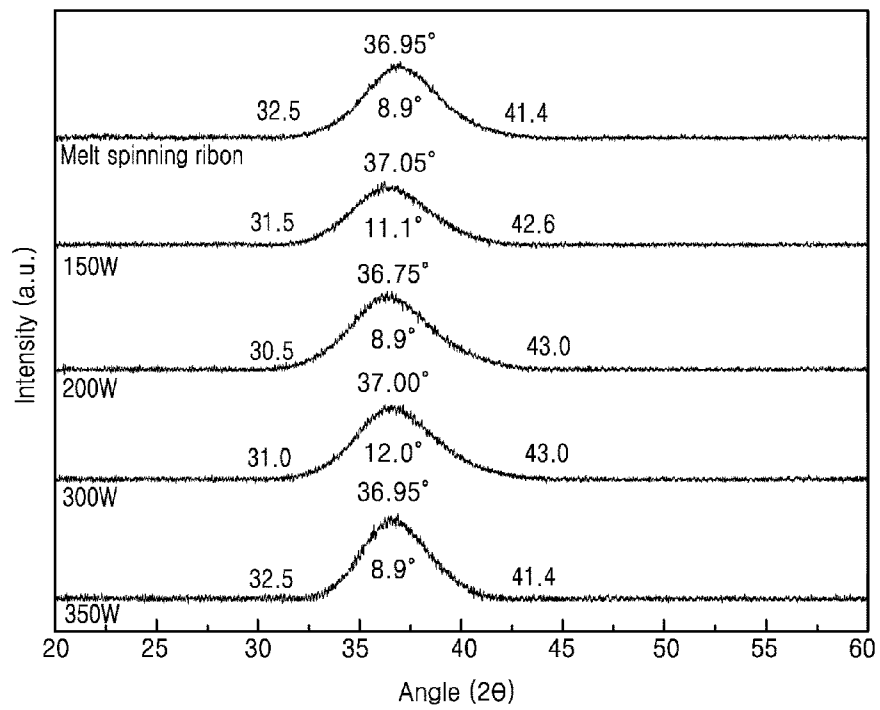
[Fig. 3]



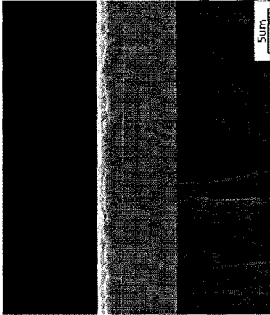
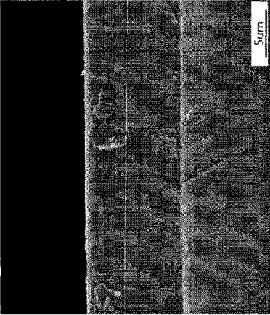
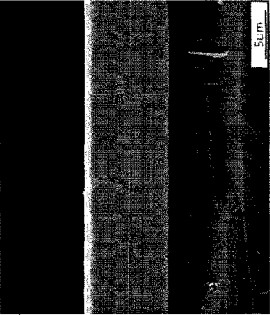
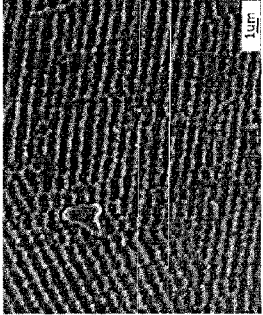
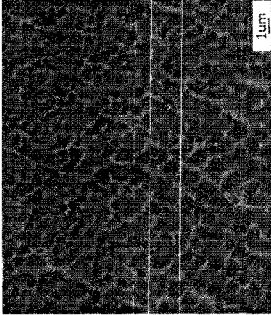
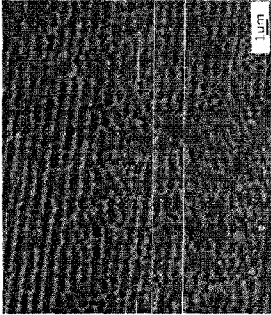
[Fig. 4]



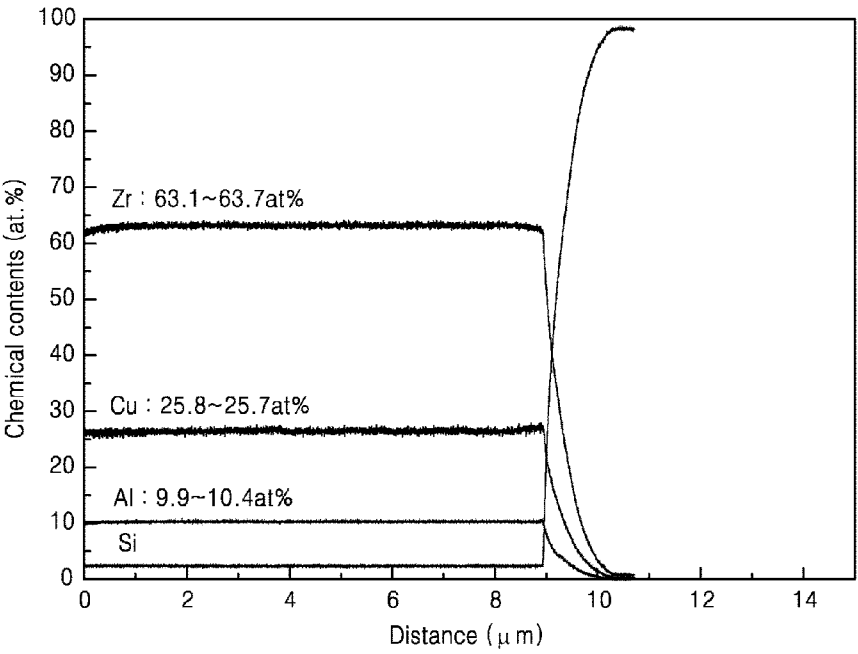
[Fig. 5]



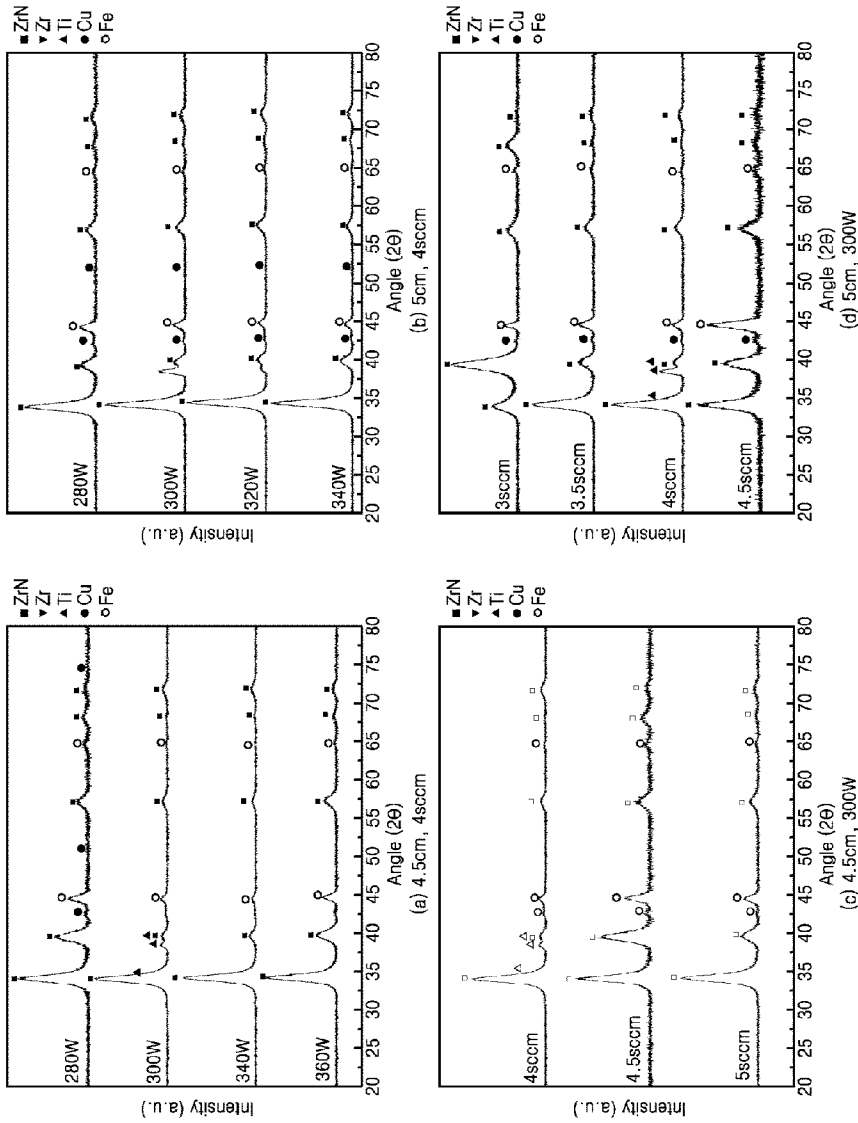
[Fig. 6]

타겟	타겟 1	타겟 2	타겟 3
단면관찰 (x10,000)			
단면관찰 (x100,000)			

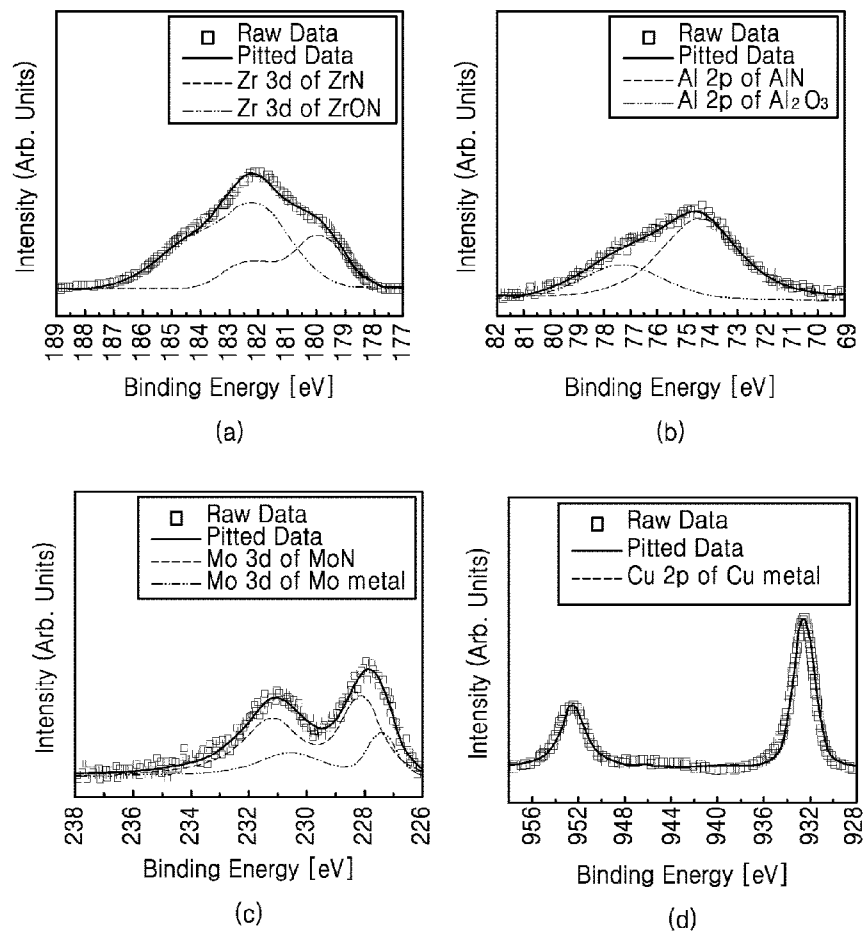
[Fig. 7]



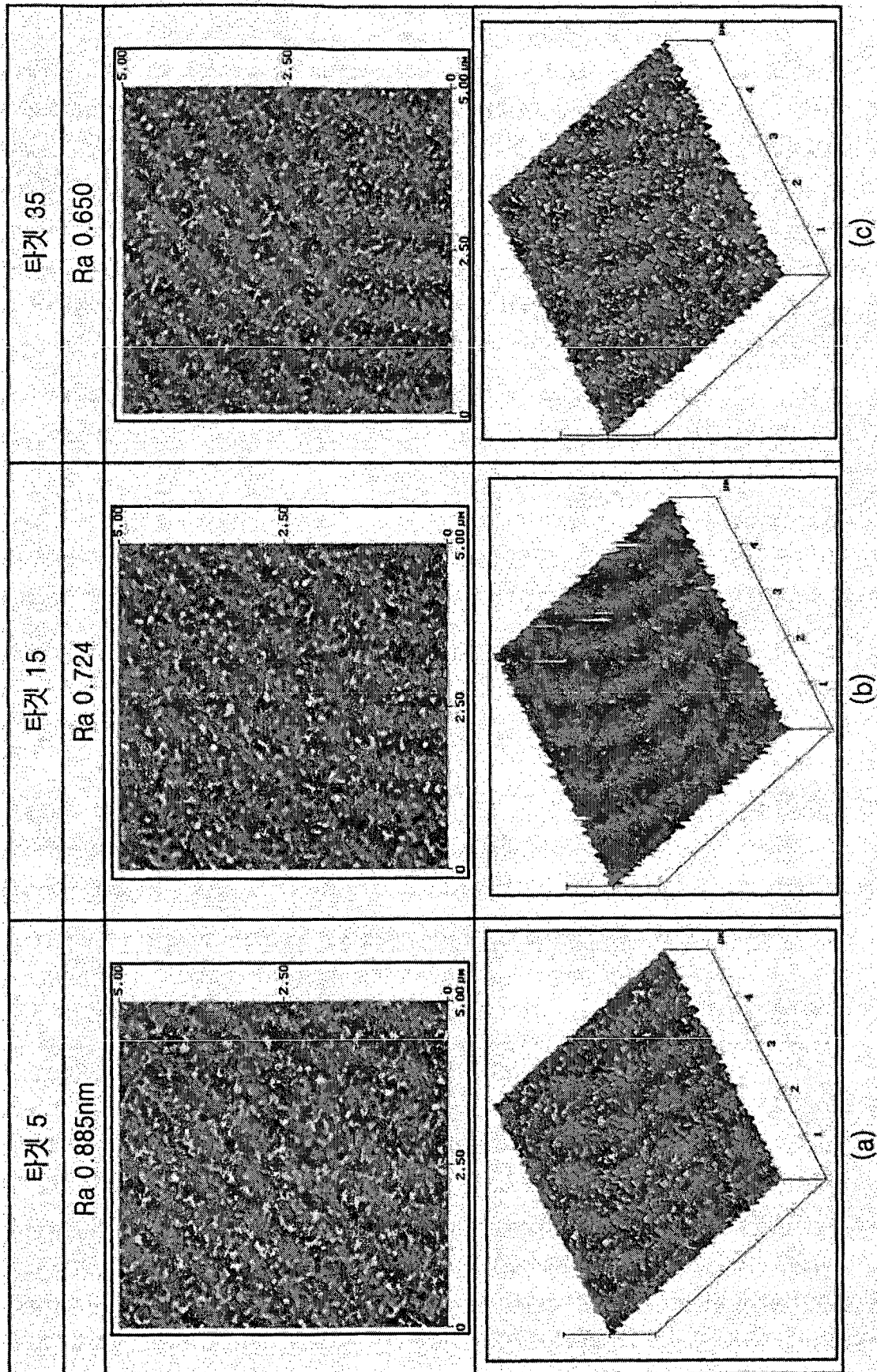
[Fig. 8]



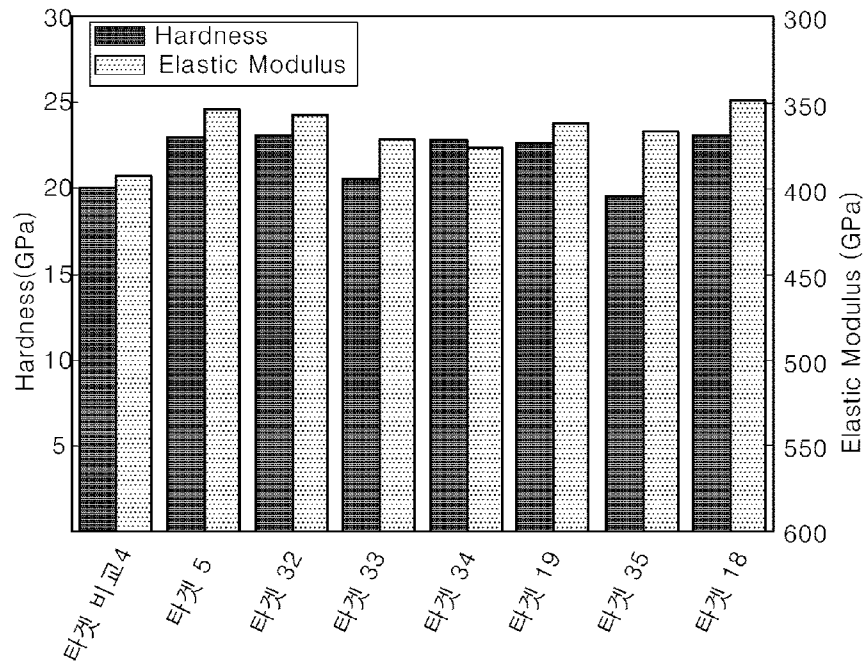
[Fig. 9]



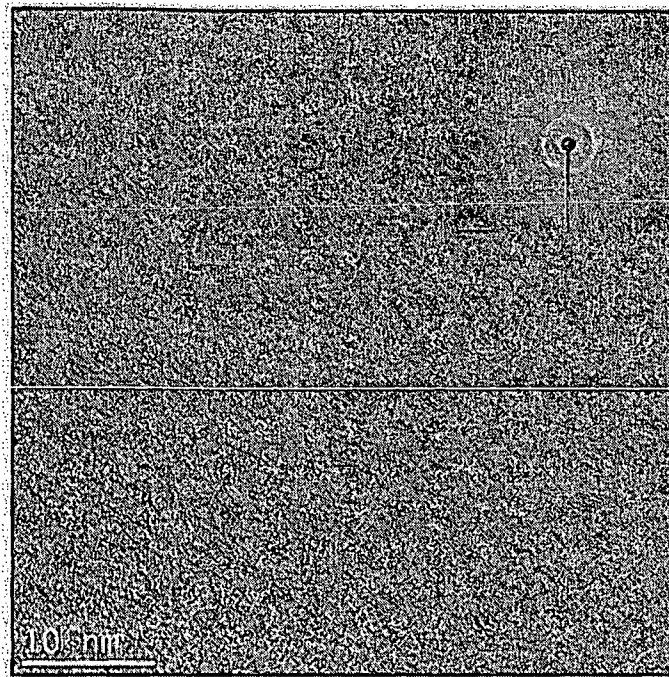
[Fig. 10]



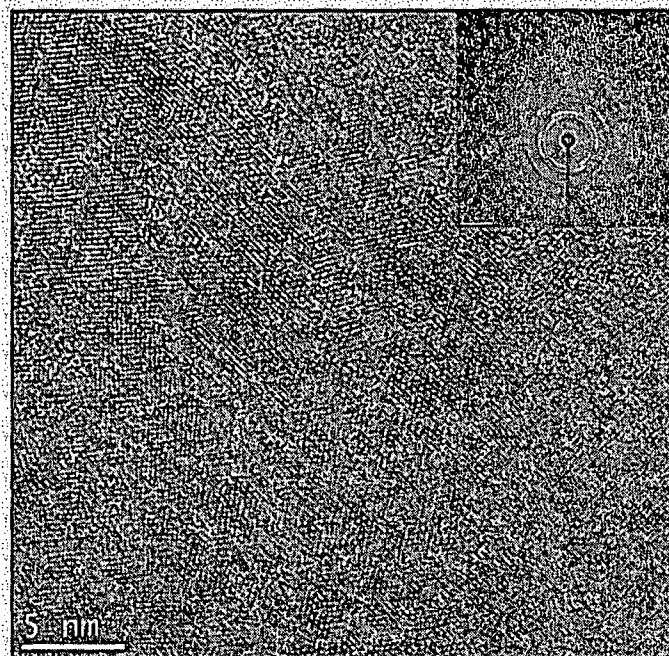
[Fig. 11]



[Fig. 12]

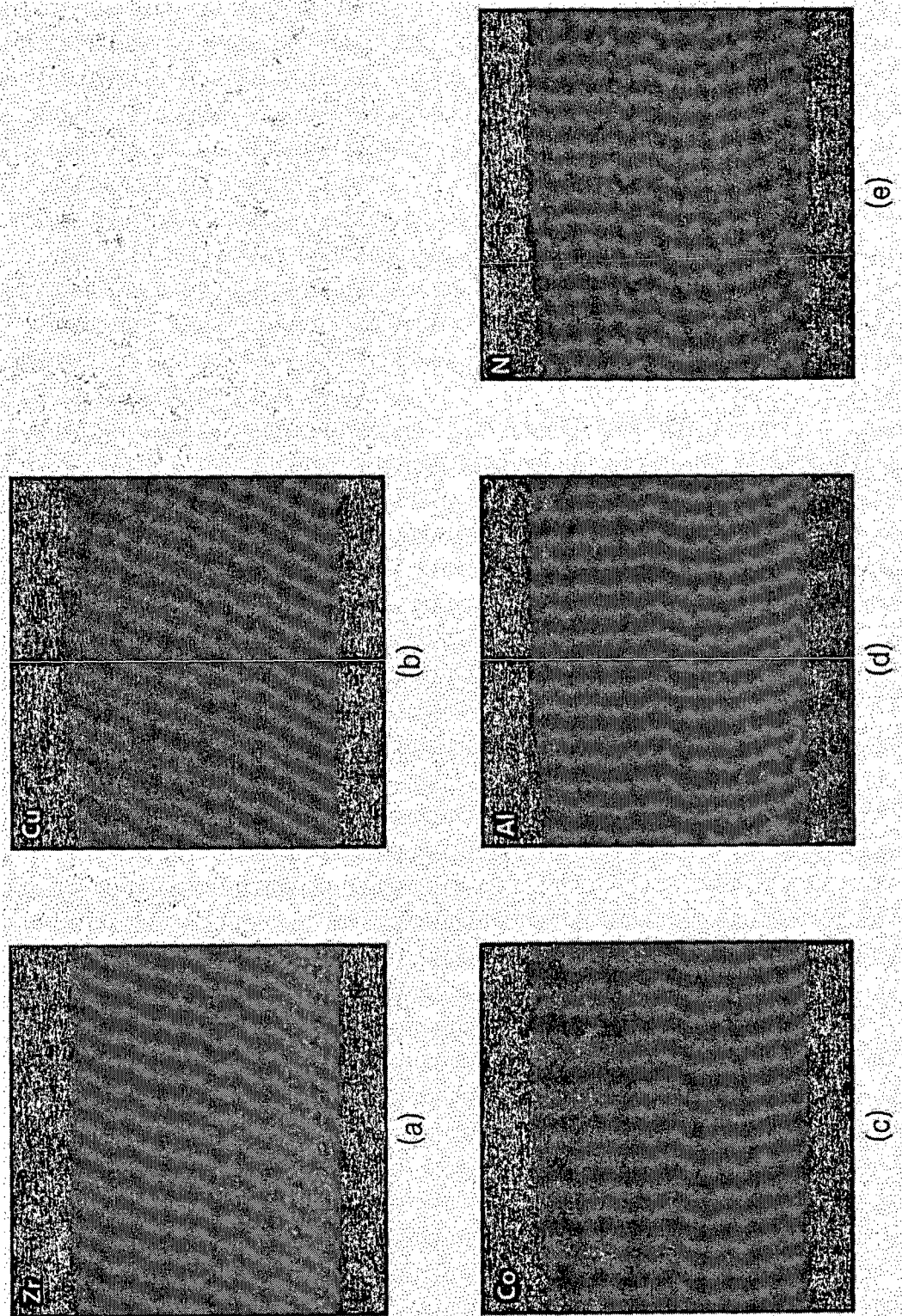


(a)



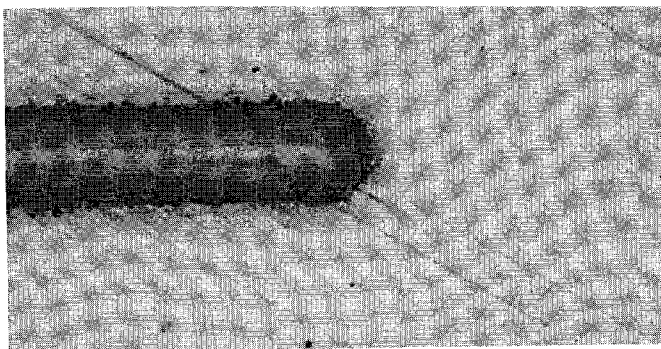
(b)

[Fig. 13]

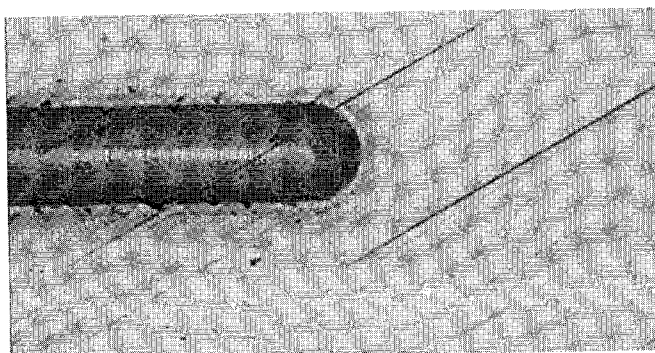


[Fig. 14]

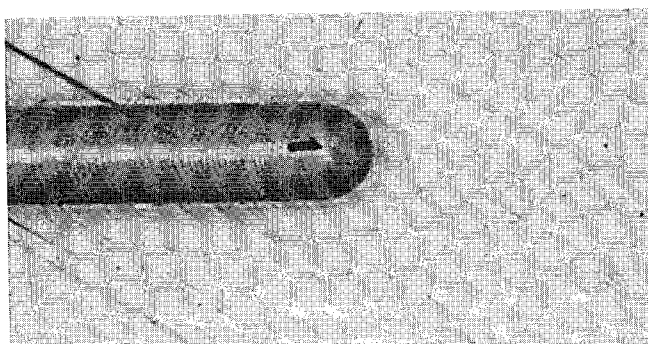
(a)



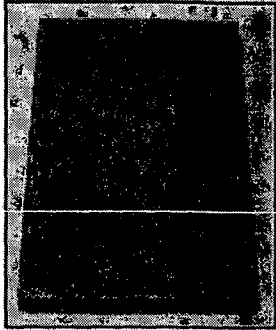
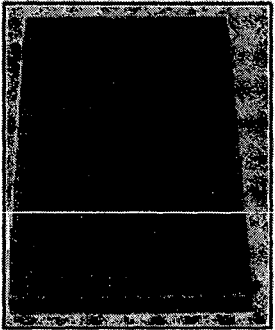
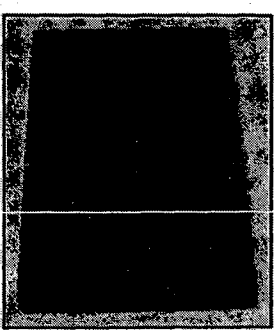
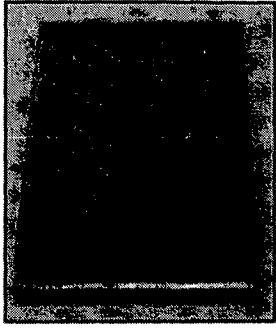
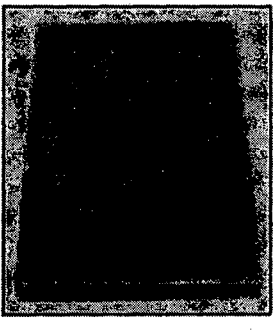
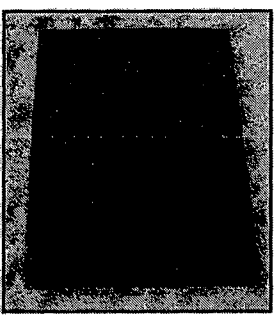
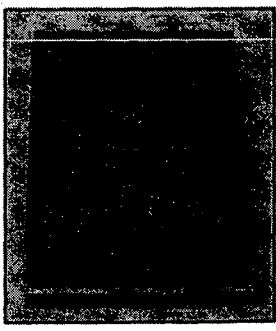
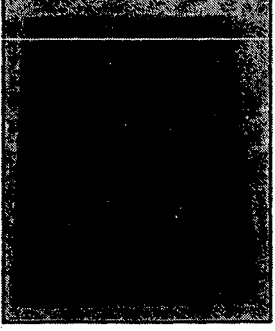
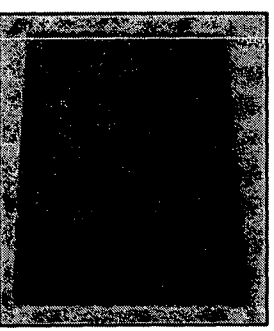
(b)



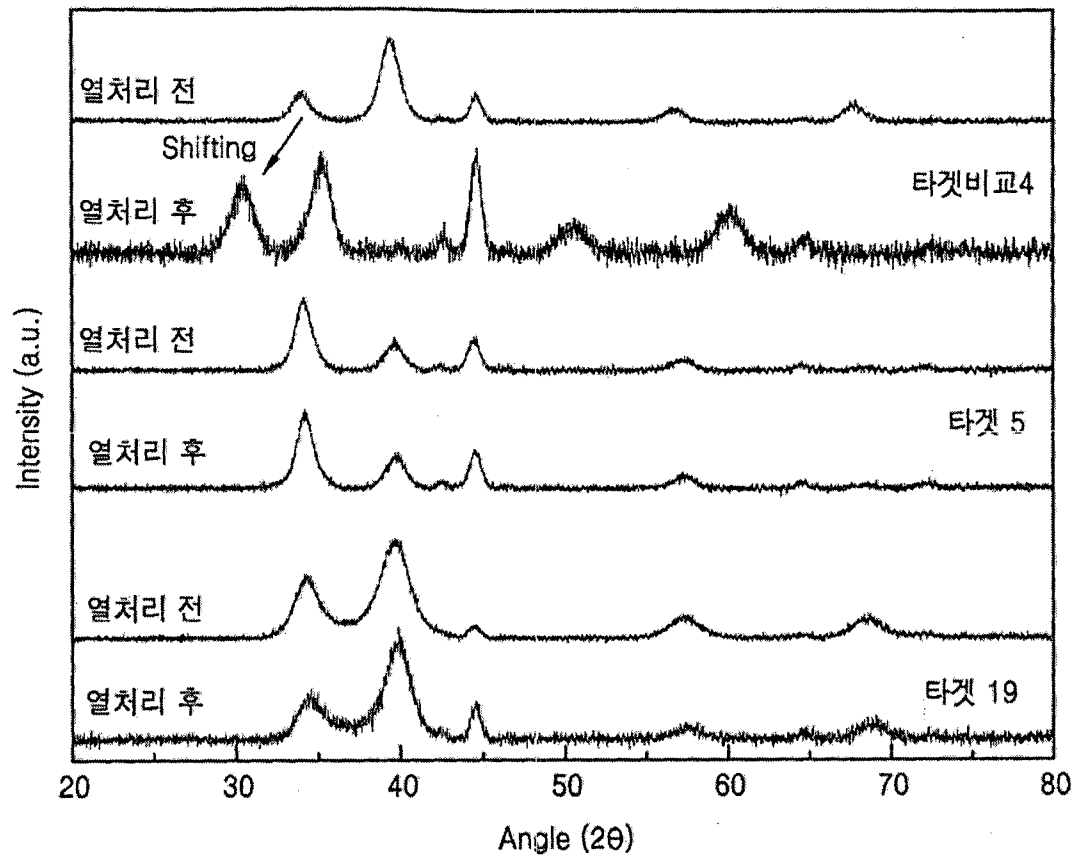
(c)



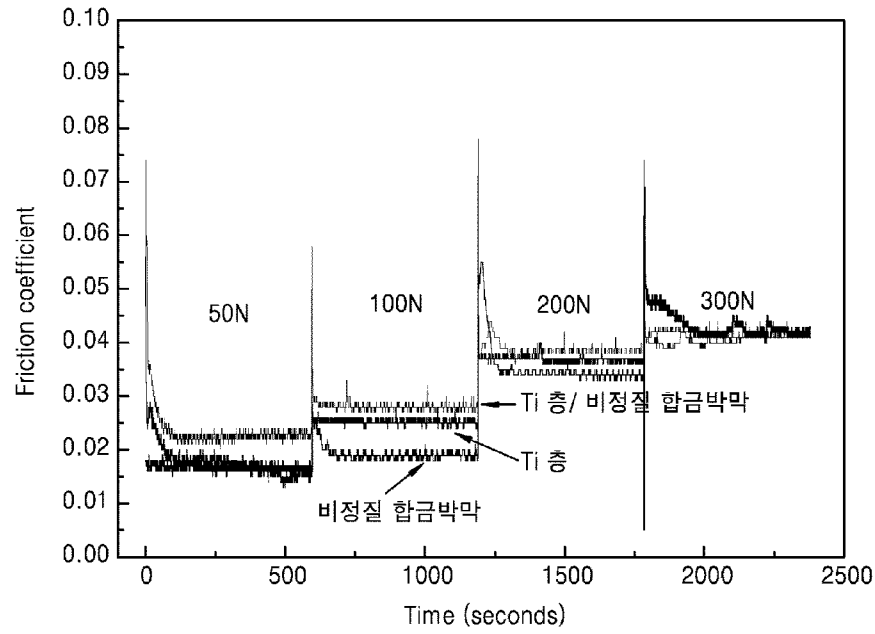
[Fig. 15]

합금조성	Sputtering Power(W)		
	300	320	340
비교 4 Zr ₇₀ Cu ₃₀			
타겟5 Zr _{66.68} Al ₉ Cu _{24.15}			
타겟19 Zr _{62.5} Al ₁₀ Mo ₅ Cu _{22.5}			

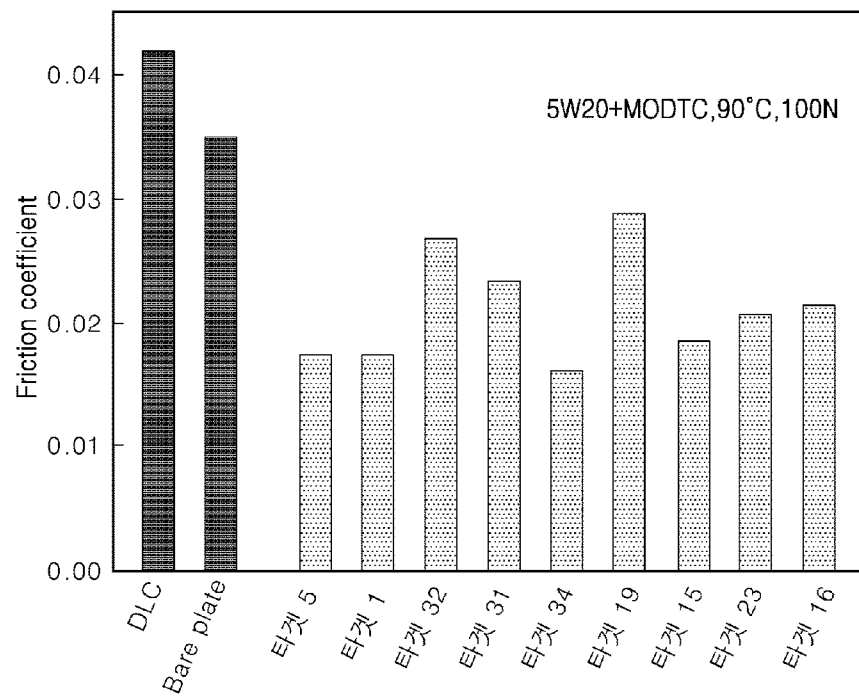
[Fig. 16]



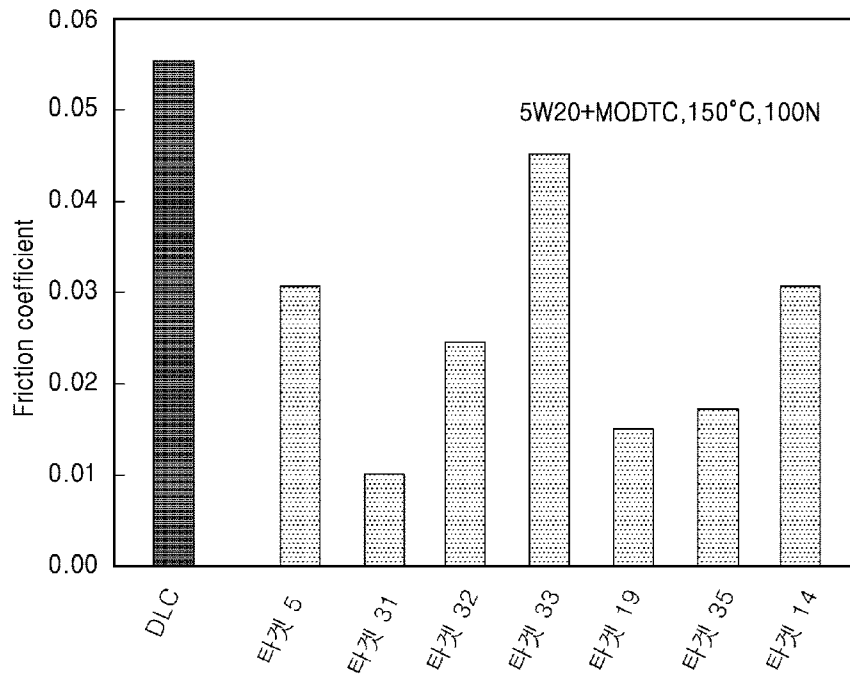
[Fig. 17]



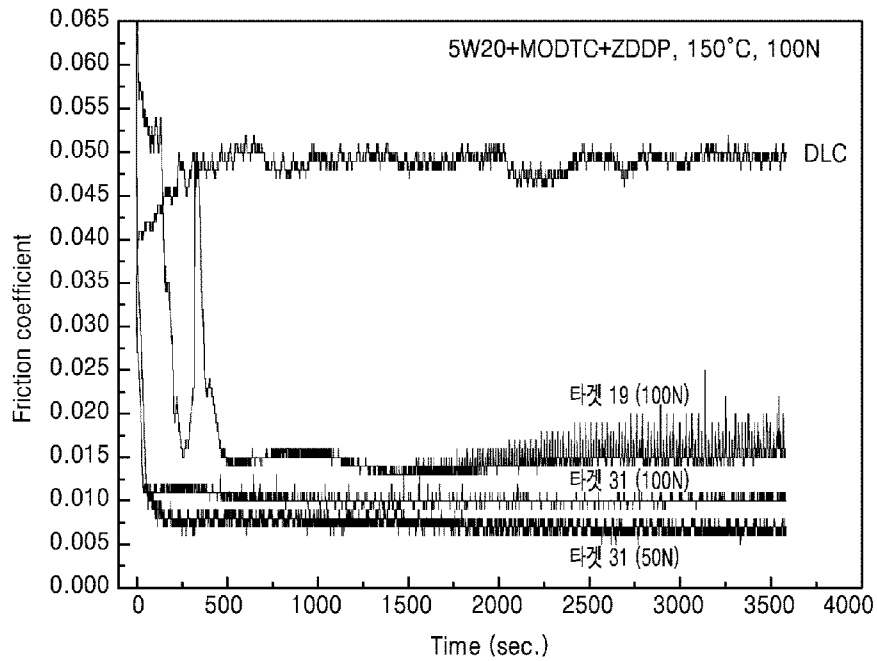
[Fig. 18]



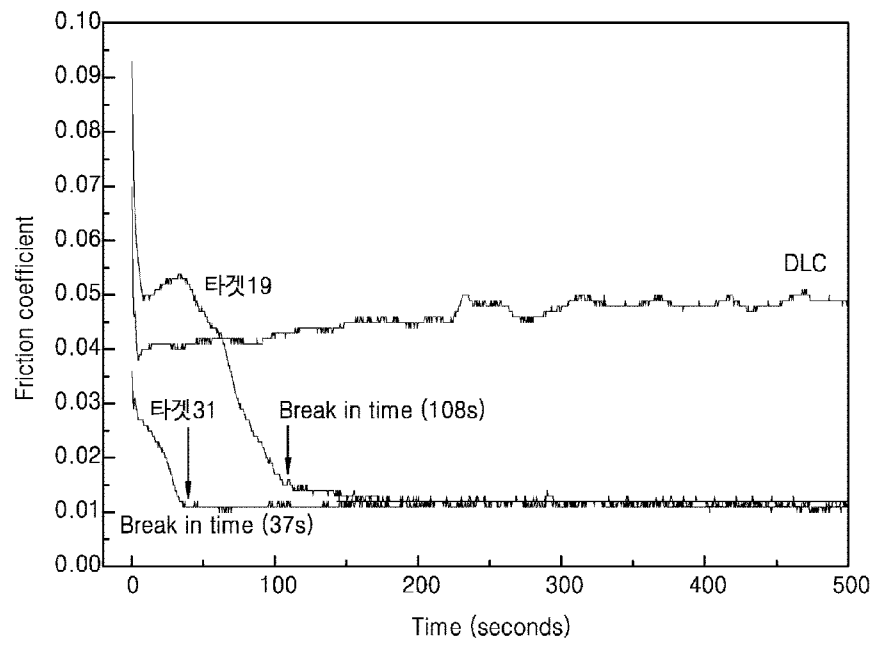
[Fig. 19]



[Fig. 20]



[Fig. 21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/003651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B 1/00(2006.01)i, C23C 14/34(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)

B82B 1/00; C23C 14/06; C22F 1/18; B22D 17/00; C23C 14/34; C22C 45/00

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, nitrogen, alloy, nano structure film, amorphous, nano-crystalline, Al, Cu, Ni, Zr, buffer layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Dae Ung, "Study on forming nanocomposite film of Zr-based bulk amorphous alloy", Graduate School of Inha University Metallurgical Engineering master's thesis, February 2012 See abstract; pages 31, 50, 58, 73, 74, 81.	1-23
A	KR 10-2011-0055473 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25 May 2011 See abstract; claims 1-19.	1-23
A	KR 10-0812943 B1 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 11 March 2008 See abstract; claims 1-16.	1-23
A	US 6231697 B1 (INOUE, Akihisa et al.) 15 May 2001 See abstract; claims 1-4.	1-23
A	US 6582538 B1 (INOUE, Akihisa et al.) 24 June 2003 See abstract; claims 1-3.	1-23



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

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Date of mailing of the international search report

26 AUGUST 2014 (26.08.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/003651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0055473 A	25/05/2011	JP 2013-511621A	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 10-0812943 B1	11/03/2008	CN 100457963 C0	04/02/2009
		CN 1829820 A0	06/09/2006
		EP 1652960 A1	03/05/2006
		JP 04-351212 B2	28/10/2009
		JP 05-122514 B2	16/01/2013
		JP 05-122515 B2	16/01/2013
		JP 05-133940 B2	30/01/2013
		JP 2009-242947 A	22/10/2009
		JP 2009-263795 A	12/11/2009
		JP 2009-263796 A	12/11/2009
		KR 10-0749658 B1	14/08/2007
		US 2006-0185771 A1	24/08/2006
		US 8430978 B2	30/04/2013
		WO 2005-012591 A1	10/02/2005
US 6231697 B1	15/05/2001	DE 69818599 D1	06/11/2003
		DE 69818599 T2	05/08/2004
		EP 0905269 A1	31/03/1999
		EP 0905269 B1	01/10/2003
		JP 11-071660 A	16/03/1999
US 6582538 B1	24/06/2003	DE 69928217 D1	15/12/2005
		DE 69928217 T2	03/08/2006
		EP 1036854 A1	20/09/2000
		EP 1036854 A4	27/10/2004
		EP 1036854 B1	09/11/2005
		JP 03-852805 B2	06/12/2006
		JP 2000-026944 A	25/01/2000
		WO 00-03051 A1	20/01/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B82B 1/00(2006.01)i, C23C 14/34(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B82B 1/00; C23C 14/06; C22F 1/18; B22D 17/00; C23C 14/34; C22C 45/00 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, 질소, 합금, 나노구조막, 비정질, 나노결정질, Al, Cu, Ni, Zr, 버퍼층		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	김대웅, 'Zr기지 벌크비정질 합금의 나노복합막막 형성에 관한 연구', 인하대학교 대학원 금속공학과 공학석사학위 논문, 2012.02 요약; 31, 50, 58, 73, 74, 81 쪽 참조.	1-23
A	KR 10-2011-0055473 A (한국생산기술연구원) 2011.05.25 요약; 청구항 1-19 참조.	1-23
A	KR 10-0812943 B1 (닛코킨조쿠 가부시키키가이샤) 2008.03.11 요약; 청구항 1-16 참조.	1-23
A	US 6231697 B1 (INOUE, AKIHISA 외 2명) 2001.05.15 요약; 청구항 1-4 참조.	1-23
A	US 6582538 B1 (INOUE, AKIHISA 외 2명) 2003.06.24 요약; 청구항 1-3 참조.	1-23
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 08월 25일 (25.08.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 08월 26일 (26.08.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 홍성란 전화번호 +82-42-481-5405 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0055473 A	2011/05/25	JP 2013-511621A 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 10-0812943 B1	2008/03/11	CN 100457963 C0 CN 1829820 A0 EP 1652960 A1 JP 04-351212 B2 JP 05-122514 B2 JP 05-122515 B2 JP 05-133940 B2 JP 2009-242947 A JP 2009-263795 A JP 2009-263796 A KR 10-0749658 B1 US 2006-0185771 A1 US 8430978 B2 WO 2005-012591 A1	2009/02/04 2006/09/06 2006/05/03 2009/10/28 2013/01/16 2013/01/16 2013/01/30 2009/10/22 2009/11/12 2009/11/12 2007/08/14 2006/08/24 2013/04/30 2005/02/10
US 6231697 B1	2001/05/15	DE 69818599 D1 DE 69818599 T2 EP 0905269 A1 EP 0905269 B1 JP 11-071660 A	2003/11/06 2004/08/05 1999/03/31 2003/10/01 1999/03/16
US 6582538 B1	2003/06/24	DE 69928217 D1 DE 69928217 T2 EP 1036854 A1 EP 1036854 A4 EP 1036854 B1 JP 03-852805 B2 JP 2000-026944 A WO 00-03051 A1	2005/12/15 2006/08/03 2000/09/20 2004/10/27 2005/11/09 2006/12/06 2000/01/25 2000/01/20