(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0059436
(43) 공개일자 2023년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/26 (2006.01) *C23C 16/02* (2006.01)
C23C 16/505 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/26 (2013.01)
C23C 16/0281 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0143634
(22) 출원일자 2021년10월26일
심사청구일자 2021년10월26일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
신형준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
여행운
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

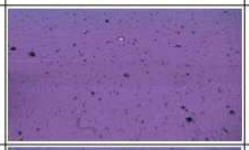
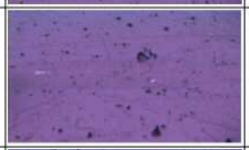
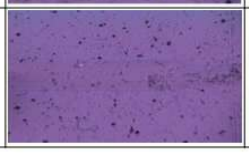
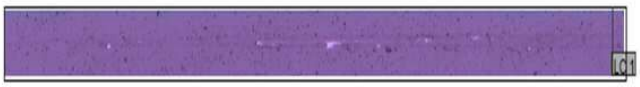
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 이용한 DLC 코팅 방법 및 상기 버퍼층을 포함하는 DLC 코팅물**

(57) 요 약

본 발명은 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 이용한 DLC 코팅 방법 및 상기 버퍼층을 포함하는 DLC 코팅물에 관한 것이다. 본 발명에서는 모재와 DLC 박막 사이에 티타늄 알루미늄 합금물질을 이용한 버퍼층을 형성하여 DLC 박막의 잔류응력을 완화시키고 모재와의 부착력을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 코팅층의 응용성 및 내구성도 증가시킬 수 있다. 본 발명에 따른 버퍼층을 증착한 DLC 코팅은 다양한 산업부품의 내구성 및 수명 증대에 기여할 수 있다.

대 표 도 - 도1

횟수	스크레치 이미지	스크레치 라인 이미지	부착력
(1)			29.97N
(2)			29.99N
(3)			29.99N

(52) CPC특허분류
C23C 16/505 (2013.01)
C23C 28/321 (2013.01)
C23C 28/343 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

모재 상에 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 형성하는 단계; 및 상기 버퍼층 상에 DLC (Diamond Like Carbon) 코팅막을 형성하는 단계를 포함하는, DLC 코팅 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 버퍼층은 티타늄 40 내지 60 원자% 및 알루미늄 60 내지 40 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 버퍼층은 스퍼터링 방식으로 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 모재는 텅스텐 또는 텅스텐 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 DLC 코팅막은 PECVD법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

모재; 상기 모재 상의 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층; 및 상기 버퍼층 상의 DLC 층을 포함하는 DLC 코팅물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 버퍼층은 티타늄 40 내지 60 원자% 및 알루미늄 60 내지 40 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)로 이루어진 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 버퍼층은 티타늄 50 원자% 및 알루미늄 50 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)로 이루어진 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 버퍼층은 50 내지 100 nm 범위 내의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 모재는 텅스텐 또는 텅스텐 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 모재는 텅스텐 카바이드(WC)를 포함하는 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 DLC 층은 0.5 내지 2㎛ 범위 내의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 DLC 층의 접착력이 29 N 이상인 것을 특징으로 하는 DLC 코팅물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 DLC 코팅 방법 및 DLC 코팅물에 관한 것으로서, 구체적으로는 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 이용한 DLC 코팅 방법 및 상기 버퍼층을 포함하는 DLC 코팅물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] DLC 코팅은 비정질 카본 박막으로 다이아몬드와 유사한 높은 경도와 흑연(graphite)의 낮은 마찰계수 특징을 모두 가지고 있다. 특히, DLC 코팅은 부품에 코팅되었을 때 내마모성, 내부식성, 윤활성과 같은 특징을 가지게 한다. 이에 따라, DLC 코팅은 다양한 전자, 기계, 자동차, 항공, 선박용 부품 및 장치에 적용 가능하며 강한 경도와 내마모성으로 인해 부품의 내구성과 안정성을 향상시킬 수 있으며 소재의 비용 절감에 기여할 수 있다.

[0003] 다만, DLC 박막은 박막 내부에 형성되는 잔류응력이 높고 이로 인해 모재와의 접착력 저하현상이 존재하여 박리가 일어나는 문제점이 있다. 이 문제는 재료의 다양한 응용분야 확대를 위해 반드시 해결되어야 한다. 그러나, DLC 박막 형성시 발생되는 잔류응력은 높은 에너지의 탄소 이온충돌로 생성되는데 이와 같이 높은 에너지의 이온 충돌은 상대적으로 높은 sp^3 결합비를 가지는 고경도 DLC 박막 제작에 필요한 부분이 된다. 따라서, 높은 sp^3 결합 비 및 고경도의 특성을 가짐과 동시에 이온 충돌에 의한 잔류 응력이 낮도록 DLC 박막을 제작하는 것은 그러한 기술적 모순 문제를 해결해야 하는 점에서 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 DLC 코팅시 발생하는 잔류응력 문제로 인해 모재와 DLC 막 사이의 부착력이 저하되는 현상을 해결하는 것, 구체적으로, 접착력이 우수한 DLC 코팅물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명에서는 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 모재와 DLC 코팅층 사이에 형성시킴으로써 전술한 목적을 달성시킬 수 있었다.

[0006] 이에, 본 발명의 일 양태에 따르면 모재 상에 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 형성하는 단계; 및 상기 버퍼층 상에 DLC (Diamond Like Carbon) 코팅막을 형성하는 단계를 포함하는, DLC 코팅 방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 버퍼층은 티타늄 40 내지 60 원자% 및 알루미늄 60 내지 40 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)로 이루어질 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 버퍼층은 스퍼터링 방식으로 형성될 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 모재는 텅스텐 또는 텅스텐 합금을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 DLC 코팅막은 PECVD법에 의해 수행될 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면 모재; 상기 모재 상의 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층; 및 상기 버퍼층 상의 DLC 층을 포함하는 DLC 코팅물이 제공된다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 버퍼층은 티타늄 40 내지 60 원자% 및 알루미늄 60 내지 40 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)로 이루어진 것일 수 잇다.

[0013] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 버퍼층은 티타늄 50 원자% 및 알루미늄 50 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)로 이루어질 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 버퍼층은 50 내지 100 nm 범위 내의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 모재는 텅스텐 또는 텅스텐 합금을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 모재는 텅스텐 카바이드(WC)를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 DLC 층은 0.5 내지 2 ㎛ 범위 내의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 DLC 층의 접착력이 29 N 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0019] DLC 코팅막은 고경도, 내마모성, 내부식성 화학적 안정성이 우수하여 자동차 및 전자 부품 산업을 비롯한 산업 전반에 있어서 내마모성이 요구되는 부위에 적용할 수 있으나, 모재와의 부착력 저하 현상으로 다양한 응용이 제한되고 있다. 이러한 DLC 박막의 부착력 저하에 따른 박리 현상을 방지하는 기술은 DLC 박막의 응용 분야를 넓히기 위한 핵심 기술이라고 할 수 있다. 본 발명에서는 모재와 DLC 박막 사이에 티타늄 알루미늄 합금물질을 이용한 버퍼층을 형성하여 DLC 박막의 잔류응력을 완화시키고 모재와의 부착력을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 코팅층의 응용성 및 내구성도 증가시킬 수 있다. 본 발명에 따른 버퍼층을 증착한 DLC 코팅은 다양한 산업 부품의 내구성 및 수명 증대에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 버퍼층으로서 본 발명에 따른 TiAl (50/50 원자%)를 사용하여 제작한 DLC 코팅물에 대해 스크레치 테스트를 3회 실시했던 결과로서 스크레치 이미지, 스크레치 라인 이미지, 및 부착력을 보여주는 도면이다.

도 2는 버퍼층으로서 비교용 Ti를 사용하여 제작한 DLC 코팅물에 대해 스크레치 테스트를 3회 실시했던 결과로서 스크레치 이미지, 스크레치 라인 이미지, 및 부착력을 보여주는 도면이다.

도 3은 버퍼층으로서 비교용 Al을 사용하여 제작한 DLC 코팅물에 대해 스크레치 테스트를 3회 실시했던 결과로서 스크레치 이미지, 스크레치 라인 이미지, 및 부착력을 보여주는 도면이다.

도 4는 버퍼층으로서 비교용 Al6061을 사용하여 제작한 DLC 코팅물에 대해 스크레치 테스트를 3회 실시했던 결과로서 스크레치 이미지, 스크레치 라인 이미지, 및 부착력을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0022] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유" 한다, “가지다” 라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0024] 층, 막 등의 어떤 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 또는 “바로 상에” 있어서 어떤 부분과 다른 부분이 서로 접해 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 “바로 위에” 또는 “바로 상에” 있다고 할 때는 중간에 다른 부분이 없는 것을 의미한다.

[0026] 본 발명에 따른 DLC 코팅물 및 DLC 코팅 방법은 모재와 DLC 코팅막 사이에 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 형성시키는 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에서 상기 '모재'란 철강, 스테인리스 스틸, 세라믹 소재, 금속 합금과 같은 소재 그 자체일 수도 있고, 또는 소재를 선삭가공, 홈가공, 연삭가공 등의 기계가공을 완료하여 베어링용 디스크 등과 같은 부품으로 1차 가공한 것일 수도 있다. 이에, 상기 모재는 특정 물품이나 소재에 한정되지 않고 철강, 세라믹, 합금 등으로 이루어진 모든 물품을 포함한다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 모재는 텅스텐 또는 텅스텐 합금을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어 텅스텐 카바이드(WC)를 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명에서 상기 모재 상에는 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층이 형성된다. 상기 티타늄 알루미늄 합금은 티타늄

40 내지 60 원자% 및 알루미늄 60 내지 40 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl), 예를 들어 티타늄 50 원자% 및 알루미늄 50 원자%로 이루어진 티타늄 알루미늄 합금(TiAl)일 수 있다. 상기 버퍼층은 50 내지 100 nm 범위 내의 두께를 가질 수 있으며, 상기 범위의 두께를 가짐으로써 DLC 층과 모재 사이의 접착력이 우수해질 수 있다. 상기 버퍼층은 스퍼터링 방식으로 형성될 수 있다. 예를 들어 상기 스퍼터링은 티타늄과 알루미늄이 소정의 원자비로 이루어진 TiAl 합금을 타겟으로 하고 아르곤 플라즈마를 이용해 발생된 이온들이 타겟에 충돌하고, 떨어져 나오는 타겟 원자들은 시간이 지남에 따라 기판 위에 쌓여서 얇은 박막인 버퍼층이 형성되는 것이다.

[0032] 본 발명에서 상기 버퍼층 상에는 DLC 코팅막이 형성된다. 상기 DLC 코팅막은 0.5 내지 2 ㎛ 범위 내의 두께로 형성될 수 있으며, 예를 들어 0.8 내지 1.2 ㎛ 범위 내의 두께로 형성될 수 있다. 상기 두께가 전술한 범위 내일 때 경도, 마찰계수 등과 같은 물리적 특성이 만족될 수 있으며, 너무 두꺼울 경우에는 생산 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 DLC 코팅막은 이를 형성하기 위한 공지된 다양한 방법, 예를 들어 CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 연소화염법, 스퍼터링 법, 이온빔 증착법 및 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법 등을 적용할 수 있으며, 예를 들어 본 발명의 일 구현예에 따르면 PECVD 법에 의해 형성될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 PECVD 법에 의한 DLC 박막의 코팅은 아세틸렌(C_2H_2)과 아르곤(Ar) 가스를 이용한다. 고전압을 통해 형성된 플라즈마에 의해 아르곤 이온들이 아세틸렌을 탄소와 수소 원자로 분해하고 분해된 원자들이 기판에 충돌하여 DLC 박막을 형성하며, 반응하지 못한 탄소와 수소 원자들은 아르곤 가스와 함께 진공 펌프로 배출된다.

[0034] DLC 코팅은 여러 종류의 보호막이나 마찰부품에 많이 응용되고 있고, 구조적으로 비정질 이지만 물리적, 화학적 특성은 다이아몬드나 흑연과 비슷하여 부식이 일어날 수 있는 가혹한 환경에서도 다중의 장점을 지닌다. 본 발명에 따라 버퍼층을 모재와 DLC 층 사이에 형성시킴으로써 DLC 코팅은 모재와의 높은 접착력을 가지며, 내마모성, 윤활성, 내부식성, 화학적 안정성의 특징을 가질 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 DLC 층의 접착력은 29 N 이상, 예를 들어 29.5 내지 30 N일 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층을 이용한 DLC 코팅 방법은 금속, 비금속 표면 개질층, 표면 윤활층, 칼, 가위 및 공구 코팅층, 금형 표면층의 표면 특성 향상 및 내구성 증진 기술로 적용 가능하다. 또한, DLC 코팅은 최근 의료기구 및 생활 용품, 반도체, 디스플레이, 이차전지 재료 등 다양한 산업계에 폭넓게 활용할 수 있으므로 그 수요가 증가할 것으로 기대된다.

[0038] 이하에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠다. 실시예는 발명의 설명을 위해 제시되는 것이므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] **[실시예] 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층이 있는 DLC 코팅물의 제조**

[0041] C_2H_2, Ar, N_2 등 gas line이 chamber와 연결되어 있는 KaDLC-800(PVD-PECVD hybrid chamber) 장비를 이용하여 티타늄 알루미늄 합금 버퍼층과 DLC 코팅층을 증착하였다. 구체적으로 다음의 단계에 따라 DLC 코팅을 실시하였다.

[0042] (a) 증착할 모재 (텅스텐 카바이드)를 챔버(진공 분위기에서 버퍼층-DLC 반응이 일어나는 공간)에 넣고 고정시킨 후 내부를 진공 상태로 만들었다.

[0043] (b) 진공상태에서 아르곤 플라즈마를 형성하여 기판 표면에 남아있는 잔여물을 제거하였다.

[0044] (c) 챔버 내부에 위치한 티타늄 알루미늄 합금 타겟을 아르곤 플라즈마를 이용한 이온충돌방법인 스퍼터링 방식에 적용하여 상기 모재 상에 TiAl 버퍼층이 50 ~ 100nm 두께로 증착되게 하였다.

[0045] (d) 상기 TiAl 버퍼층이 형성된 모재 위에 플라즈마 화학 기상 증착(PECVD) 방식을 이용하여 C_2H_2, Ar line의

가스 유량을 조절하여 DLC 박막을 1 ㎛의 두께로 증착하였다.

[0047] **[평가예] 스크레치 테스트 - 부착력 측정**

[0048] 앞서 실시예에서 제작된 DLC 코팅물 및 하기 [표 1]에 나타낸 비교 시편을 사용하여 스크레치 테스트를 실시하였다. 테스트시 1 내지 30 N의 힘을 58 N/분 (loading rate)로 측정하였으며 스크레치 테스트를 3회 반복 실시하고 그 평균을 구하였다. 스크레치 테스트 결과를 하기 [표 1]에 정리하였으며, 도 1 내지 도 4에 스크레치 이미지 및 스크레이 라인 이미지를 도시하였다.

표 1

[0050]

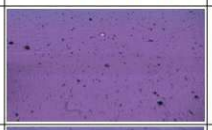
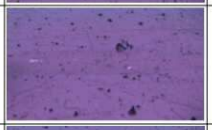
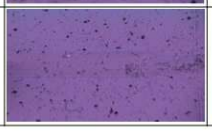
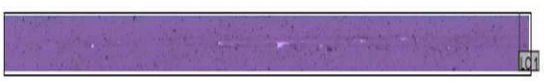
버퍼층의 종류	TiAl (50/50 원자%) (본 발명)	TI 층 (두께 120 nm)	Al 층 (120 nm)	Al6061 층 (120 nm)
부착력	29.9 N	19.5 N	9.4 N	7.5 N

[0052] 위의 표 1로부터 본 발명에 따른 버퍼층을 사용하였을 때 부착력의 개선을 확인할 수 있다. TiAl 버퍼층의 삽입으로 시간이 지남에 따른 DLC 박막의 박리도 일어나지 않았다.

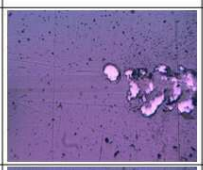
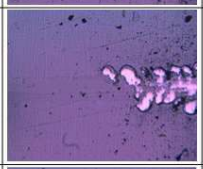
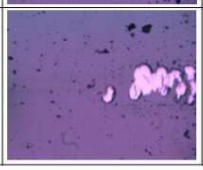
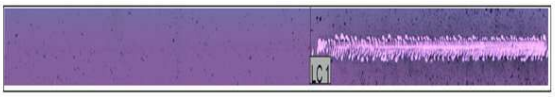
[0054] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

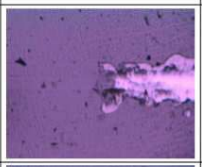
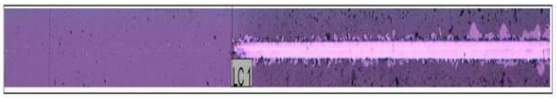
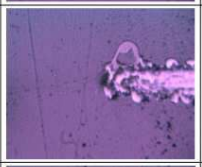
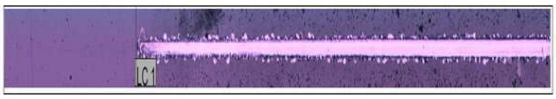
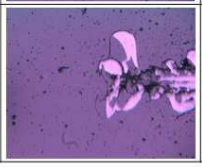
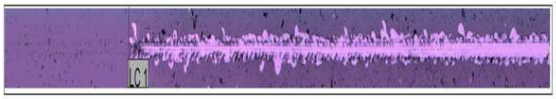
도면1

횟수	스크레치 이미지	스크레치 라인 이미지	부착력
(1)			29.97N
(2)			29.99N
(3)			29.99N

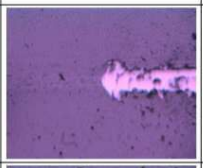
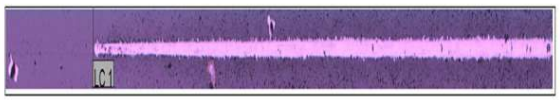
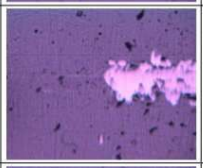
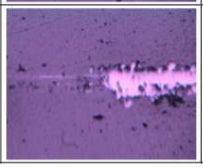
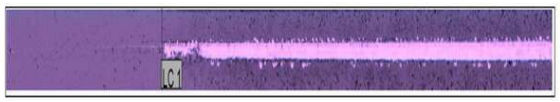
도면2

횟수	스크레치 이미지	스크레치 라인 이미지	부착력
(1)			21.0N
(2)			19.9N
(3)			17.5N

도면3

횟수	스크레치 이미지	스크레치 라인 이미지	부착력
(1)			13.0N
(2)			7.8N
(3)			7.4N

도면4

횟수	스크레치 이미지	스크레치 라인 이미지	부착력
(1)			5.4N
(2)			8.1N
(3)			9.1N