

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 5월 6일 (06.05.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/068635 A1

- (51) 국제특허분류: **C23C 14/34** (2006.01) **C23C 14/06** (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/011536
- (22) 국제출원일: 2015년 10월 30일 (30.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0149305 2014년 10월 30일 (30.10.2014) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: **신승용 (SHIN, Seung Yong)**; 21683 인천시 남동구 예코중앙로 96, 2101 호 (논현동, 예코메트로 9단지아파트), Incheon (KR). **문경일 (MOON, Kyoung Il)**; 21685 인천시 남동구 논고개로 17, 1205 동 203 호 (논현동, 한화에코메트로아파트), Incheon (KR). **선주현 (SUN, Ju Hyun)**; 21918 인천시 연수구 새말로 6, 102 동 1304 호 (연수동, 효정아파트), Incheon (KR). **이장훈 (LEE, Chang Hun)**; 22696 인천시 서구 송학로 506 번길 19, 나동 303 호 (검암동, 양지하이츠), Incheon (KR).

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

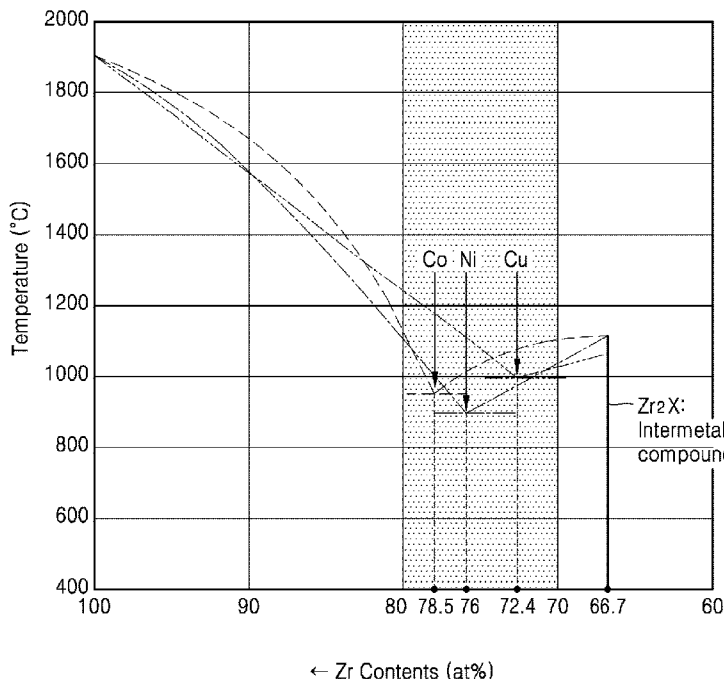
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: AMORPHOUS FILM AND METHOD FOR FABRICATING NANO-STRUCTURED FILM COMPRISING NITROGEN

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



(57) Abstract: The present invention provides a method for fabricating a nano-structured film comprising nitrogen, the method comprising a step of forming a nano-structured film comprising nitrogen by sputtering an alloy target while injecting a reaction gas containing nitrogen gas (N₂) or nitrogen (N) into a sputtering apparatus, wherein the alloy target is formed from a crystalline alloy comprising: 58-80 atomic % of Zr; 4-26 atomic % of Cu; and 4-26 atomic % of at least one selected from among Fe, Ni and Co.

(57) 요약서: 본 발명은 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N₂) 또는 질소원소(N)를 함유하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 합금타겟은 Zr이 58 원자% 내지 80 원자%; Cu가 4 원자% 내지 26 원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4 원자% 내지 26 원자%;로 구성된 결정질 합금으로 이루어진, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법을 제공한다.

WO 2016/068635 A1



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))

명세서

발명의 명칭: 비정질막 및 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법

기술분야

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

배경기술

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

발명의 상세한 설명

기술적 과제

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

과제 해결 수단

- [4] 본 발명의 일 관점에 의한 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법이 제공된다. 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법은 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N_2) 또는 질소원소(N)를 함유하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함한다. 상기 합금타겟은 Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 구성된 결정질 합금으로 이루어진다.
- [5] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 결정질 합금의 고상선 및 액상선 온도는 800°C 내지 1050°C 범위에 존재할 수 있다.
- [6] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 결정질 합금은 용탕을 주조하여 구현한 주조 합금일 수 있다.
- [7] 상기 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법에서, 상기 결정질 합금은 분말, 리본, 괴 또는 봉의 형상을 가지는 다수의 비정질 또는 나노결정질 합금을 소결하여 일체화 시킨 합금일 수 있다.
- [8] 본 발명의 다른 관점에 의한 질소를 포함하는 나노구조막이 제공된다. 상기 질소를 포함하는 나노구조막은 상술한 제조방법에 의하여 구현된다.
- [9] 본 발명의 또 다른 관점에 의한 비정질막의 제조방법이 제공된다. 상기 비정질막의 제조방법은 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 아르곤(Ar) 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 과단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않는 비정질막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 합금타겟은 Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 구성된 결정질 합금으로 이루어진다.
- [10] 상기 비정질막의 제조방법에서, 상기 결정질 합금은 용탕을 주조하여 구현한 주조 합금일 수 있다.
- [11] 상기 비정질막의 제조방법에서, 상기 결정질 합금은 분말, 리본, 괴 또는 봉의 형상을 가지는 다수의 비정질 또는 나노결정질 합금을 소결하여 일체화 시킨 합금일 수 있다.
- [12] 상기 비정질막의 제조방법에서, 형성된 상기 비정질막은 Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 이루어질 수 있다.

- [13] 본 발명의 또 다른 관점에 의한 비정질막이 제공된다. 상기 비정질막은 상술한 제조방법에 의하여 구현된다.
- [14] 한편, 상기 비정질막의 제조방법에서, 상기 아르곤(Ar) 분위기는 소량의 질소를 더 함유할 수 있다. 이 경우, 상기 소량의 질소를 함유하는 상기 아르곤(Ar) 분위기는 질소의 유량과 아르곤의 유량의 비가 4:45 이하(0 초과)일 수 있다. 이에 따라 구현되는 비정질막은 질소가 내부에 고용된 합금조직을 가지며, 금속색의 칼라(color)를 가질 수 있다.

발명의 효과

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

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 구리, 니켈 및 코발트 중에서 어느 하나와 지르코늄의 상태도의 일부를 도시한 도면이다.
- [19] 도 2는 본 발명의 일 실시예(실시예21; $Zr_{73}Co_8Cu_{19}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 다른 실시예(실시예28; $Zr_{74.1}Co_6Cu_{19.9}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예(실시예33; $Zr_{75.7}Ni_6Co_{8.6}Cu_{9.7}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이다.
- [22] 도 5는 본 발명의 비교예($Zr_{63.9}Al_{10}Cu_{26.1}$)에 따른 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이다.
- [23] 도 6은 본 발명의 일 실시예(실시예21; $Zr_{73}Co_8Cu_{19}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다.
- [24] 도 7은 본 발명의 다른 실시예(실시예28; $Zr_{74.1}Co_6Cu_{19.9}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다.
- [25] 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예(실시예33; $Zr_{75.7}Ni_6Co_{8.6}Cu_{9.7}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다.
- [26] 도 9는 본 발명의 비교예($Zr_{63.9}Al_{10}Cu_{26.1}$)에 따른 주조재 합금 타겟의

- 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다.
- [27] 도 10은 본 발명의 또 다른 실시예(실시예5; $\text{Zr}_{62.9}\text{Ni}_6\text{Co}_{10.5}\text{Cu}_{20.6}$)에 따른 조성에서 소결에 의하여 구현된 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다.
- [28] 도 11a는 본 발명의 다른 비교예($\text{Zr}_{62.5}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Cu}_{22.5}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 스퍼터링 후 타겟 표면을 관찰한 결과를 나타낸 사진이다.
- [29] 도 11b의 (a)는 도 11a의 주조재 합금 타겟에 대하여 스퍼터링 전의 미세조직을 관찰한 결과를 나타낸 사진이고, 도 11b의 (b)는 스퍼터링 후 스퍼터링이 일어난 타겟의 표면을 관찰한 결과를 나타낸 사진이다.
- [30] 도 12 및 도 13은 본 발명의 일 실시예(실시예21; $\text{Zr}_{73}\text{Co}_8\text{Cu}_{19}$)에 따른 주조재 합금 타겟에서 스퍼터링 이후의 타겟 표면을 관찰한 저배율 및 고배율 사진이다.
- [31] 도 14 및 도 15는 다른 실시예(실시예28; $\text{Zr}_{74.1}\text{Co}_6\text{Cu}_{19.9}$)에 따른 주조재 합금 타겟에서 스퍼터링 이후의 타겟 표면을 관찰한 저배율 및 고배율 사진이다.
- [32] 도 16 및 도 17은 본 발명의 또 다른 실시예(실시예33; $\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$)에 따른 주조재 합금 타겟에서 스퍼터링 이후의 타겟 표면을 관찰한 저배율 사진이다.
- [33] 도 18은 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 실리콘 웨이퍼(Si wafer) 상에 형성된 비정질 후막의 파단면을 나타낸 사진(fractograph)이다.
- [34] 도 19는 태핏(tappet) 및 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 상기 태핏 상에 형성된 비정질 후막의 구조체에 대한 연마단면을 나타낸 사진이다.
- [35] 도 20은 비정질 후막의 두께에 따라 조성의 균일도를 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다.
- [36] 도 21 및 도 22는 각각 비정질 후막과 태핏에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다.
- [37] 도 23은 표 2에서 실시예 9 및 실시예 33의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정 하에서 형성된 박막의 X선회절 분석결과이다.
- [38] 도 24는 표 3에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 태핏(tappet) 상에 형성된 나노질화막의 저배율 및 고배율 파단면을 나타낸 사진(fractograph)이다.
- [39] 도 25는 표 3에서 실시예 28의 타겟을 이용하여 질소함유량의 변화에 따라 스퍼터링 공정을 수행 한 후의 X선 회절 분석 결과이다.
- [40] 도.26은 표 3에서 실시예 28의 타겟을 이용하여 형성된 질화물 나노박막의 막 두께에 따른 X선 회절 분석결과이다.
- [41] 도 27은 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 태핏 상에 형성된 비정질막과 표 3에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 형성된 나노질화막으로 구성된 경사기능형 박막 구조체의 연마단면을 나타낸

사진이다.

- [42] 도 28은 도 27의 경사기능형 박막의 두께에 따라 조성의 균일도를 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다.
- [43] 도 29 및 도 30은 각각 나노질화막과 비정질막에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다.
- [44] 도 31은 도 27의 경사기능형 박막을 구성하는 비정질막과 나노질화막의 파단면을 나타낸 사진(fractograph)이다.
- [45] 도 32a 내지 도 32d는 표 3의 실시예 28의 타겟과 비교예의 타겟을 이용하여 형성된 질화물 박막의 마찰시험 결과이다.
- [46] 도 33은 본 발명의 실시예 28의 타겟을 이용하여 형성된 질화물 박막의 저마찰 특성을 나타내는 캠-태핏(cam-tappet) 리그시험 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 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.
- [48] 본 명세서에서 언급하는 막은 막의 두께에 따라 박막 또는 후막으로도 명명될 수 있다. 예를 들어, 질화물막은 경우에 따라서는 질화물 박막으로 명명될 수 있으며, 비정질막은 경우에 따라서는 비정질 박막으로 명명될 수도 있다.
- [49] 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 EDS(Energy dispersive spectroscopy)로 분석하였다.

[50]

[51] 스퍼터링용 합금 타겟

- [52] 스퍼터링 공정을 통하여 다기능성의 나노구조 복합박막 또는 비정질 박막 합성을 위해서는 비정질 형성능을 갖는 다성분 합금계를 이용한 단일체 합금 타겟이 필요하다. 상기 합금 타겟을 제조하기 위해서 비정질 타겟 및 마이크로 결정질 타겟이 사용될 수 있으나, 비정질 타겟의 경우 공정 중에 부분 결정화에 의한 타겟의 파괴현상이 발생하고, 미세 결정질 타겟의 경우 제조가격이 매우 비싸다는 단점을 가진다.
- [53] 합금 타겟을 제조하기 위한 또 다른 방법으로 주조법을 이용한 조대결정질 타겟을 사용할 수 있으나, 지르코늄기 비정질 합금계의 경우 냉각 시 형성되는 금속간 화합물에 의해 취성이 증가하여 타겟이 파괴되거나, 조대한 결정립에

의해 박막의 성분 균일성이 떨어지는 단점이 있다.

[54] 그러나, 주조법의 경우 경제적인 방법으로 다성분계 합금 타겟을 제조할 수 있다는 장점을 가지므로, 본 발명자는 상술한 단점들을 극복할 수 있는 주조제 합금 및 이를 이용한 스퍼터링용 주조제 합금 타겟을 제공하고자 한다.

[55] 본 발명을 따르는 주조제 합금은 0.5mm 이상의 비정질 형성능(glass forming ability)을 가지거나, 스퍼터링 타겟으로 이용하여 비활성가스 분위기에서 스퍼터링 시 비정질 박막을 형성할 수 있는 3 이상의 금속원소로 이루어지며, 주조 시 콜드 크루시블(cold crucible)을 이용하여 미세조직을 제어함으로써 합금의 강도를 유지하고, 스퍼터링 시 균일한 박막을 제조할 수 있는 다성분 지르코늄계 주조제 합금을 포함한다.

[56] 비정질 형성능이란 특정조성의 합금이 어느 정도의 냉각속도까지 용이하게 비정질화가 될 수 있는지를 나타내는 상대적인 척도를 의미한다. 일반적으로 주조를 통해 비정질 합금을 형성하기 위해서는 일정 수준 이상의 높은 냉각속도를 필요로 하며, 응고속도가 상대적으로 느린 주조방법(예를 들어 구리금형주조법)으로 사용할 경우 비정질 형성 조성범위가 줄어들게 되는 반면, 회전하는 구리 롤에 용융합금을 떨어뜨려 리본이나 선재로 응고시키는 멜트스피닝(melt spinning)과 같은 급속응고법은 $10^4 \text{ K/sec} \sim 10^6 \text{ K/sec}$ 이상의 극대화된 냉각속도를 얻을 수 있어서 비정질을 형성할 수 있는 조성범위가 확대되게 된다. 따라서 특정조성이 얼마정도의 비정질 형성능을 갖고 있는지에 대한 평가는 일반적으로 주어진 급속냉각공정의 냉각속도에 따라 상대적인 값을 나타내는 특징을 가진다.

[57] 이러한 비정질 형성능은 합금조성과 냉각속도에 의존적이며, 일반적으로 냉각속도는 주조 두께에 역비례($[\text{냉각속도}] \propto [\text{주조두께}]^{-2}$)하기 때문에 주조시 비정질을 얻을 수 있는 주조제의 임계두께를 평가함으로써 비정질 형성능을 상대적으로 정량화 할 수 있다. 예를 들어, 구리금형주조법에 의할 시, 비정질구조를 얻을 수 있는 주조제의 임계주조두께(봉상인 경우에는 지름)로 표시할 수 있다. 다른 예로서 멜트스피닝에 의해 리본 형성시, 비정질이 형성되는 리본의 임계두께로 표시할 수 있다.

[58] 본 발명에 있어서, 비정질 형성능을 가지는 합금의 의미는 상기 합금의 용탕을 $10^4 \text{ K/sec} \sim 10^6 \text{ K/sec}$ 범위의 냉각속도로 주조시 $20 \mu\text{m}$ 내지 $100 \mu\text{m}$ 범위의 주조두께로 비정질리본을 얻을 수 있는 합금을 의미한다.

[59] 본 명세서에서 비정질 합금은 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 실질적으로 특정한 결정구조를 가지지 않으며 X-선 회절패턴이 특정한 브래그각도에서 뚜렷한 결정 피크(sharp peak)를 보이지 않고 넓은 각도 범위에서 브로드 피크(broad peak)가 관찰되는 상을 가진 금속합금체를 의미할 수 있다.

[60] 본 발명을 따르는 주조제 합금은 3 원소 이상의 다성분으로 구성되며, 주 원소간의 원자반경의 차이가 12%이상으로 크고, 주 원소간의 혼합열(heat of

mixing)이 음의 값을 갖는 특징을 가진다. 따라서 본 발명에 따르는 주조재 합금의 경우 0.5mm 이상의 비정질 형성능(glass forming ability)을 가지거나, 스퍼터링 타겟으로 이용하여 비활성가스 분위기에서 스퍼터링 시 비정질 박막을 형성할 수 있다.

- [61] 부식특성을 개선하고 고경도 질화물 박막을 합성하기 위하여, 본 발명자는 지르코늄의 함량은 상대적으로 높고, 구리의 함량은 상대적으로 낮은 조성을 중심으로 주조재 합금을 개발하였다.
- [62] 본 발명의 일 실시예를 따르는 주조재 합금은 3 이상의 금속원소로 이루어지며, Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 이루어진다.
- [63] 구체적인 예를 들면, 상기 주조재 합금의 화학조성(단위:원자%)은 $Zr_{73}Co_8Cu_{19}$ 일 수 있다. 구체적인 다른 예를 들면, 상기 주조재 합금의 화학조성(단위:원자%)은 $Zr_{74.1}Co_6Cu_{19.9}$ 일 수 있다. 구체적인 또 다른 예를 들면, 상기 주조재 합금의 화학조성(단위:원자%)은 $Zr_{75.7}Ni_6Co_{8.6}Cu_{9.7}$ 일 수 있다. 상기 주조재 합금의 조성에서 비정질 형성능은 0.5 mm 이상일 수 있다. 상기 조성을 가지는 주조재 합금은 비커스 경도 시험의 10kgf의 압입하중 조건에서 크랙이 발생하지 않음을 확인하였다.
- [64] 이러한 본 발명을 따르는 주조재 합금은 동일조성의 비정질 합금에 비해 매우 우수한 열적 안정성을 가진다. 즉, 비정질 합금의 경우 열적 불안정성으로 인해 외부에서 전달된 열에너지에 의해 국부적으로 부분 결정화가 일어나면서 나노결정질이 국부적으로 형성된다. 이러한 국부적인 결정화는 비정질 합금의 구조완화 현상에 의해 취약해지며 파괴인성이 감소하게 된다.
- [65] 그러나 본 발명을 따르는 주조재 합금은 외부에서 열이 가해지더라도 미세조직의 큰 변화를 보이지 않으며, 따라서 종래의 비정질 합금이 가지는 열적, 기계적 불안정성에 기인한 파괴가 나타나지 않는다.
- [66] 이러한 본 발명의 실시예들을 따르는 주조재 합금은 열적 안정성이 필요한 분야에 성공적으로 적용될 수 있으며, 일 예로서 스퍼터링용 타겟에 적용될 수 있다.
- [67] 스퍼터링 및 반응성 스퍼터링을 통해 비정질 박막 또는 나노구조 복합박막을 형성하기 위하여 3 이상의 금속원소로 이루어진 주조재 합금으로 이루어진 스퍼터링 타겟이 이용될 수 있다. 스퍼터링 타겟의 경우 공정 중에 플라즈마로부터 가속되는 이온이 계속 충돌하게 되며, 이로 인해 스퍼터링 타겟은 공정 중에 필연적으로 온도가 상승하게 된다. 스퍼터링 타겟이 비정질로 이루어진 경우, 스퍼터링 과정 중에 온도상승에 따른 타겟 표면에서의 국부적 결정화가 진행될 수 있으며, 이러한 국부적 결정화는 타겟의 취성을 증가시켜 스퍼터링 공정 중에 타겟이 쉽게 파괴되는 결과를 초래할 수 있다.
- [68] 반면, 본 발명에 의한 제조된 스퍼터링용 합금 타겟에서는 i) 합금계의 평형응고조직이 취성이 강한 금속간 화합물로 구성되지 않아 합금의 강도를

유지할 수 있으며, ii) 구성상의 결정립크기가 상대적으로 작기 때문에 스퍼터링시 조성의 균일성을 구현할 수 있다.

- [69] 즉, 본 발명에 의한 일 실시예를 따르는 결정질 합금(예를 들어, 스퍼터링 타겟을 구성하는 합금)은 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. 본 발명에 의한 일 실시예를 따르는 결정질 합금으로 이루어진 스퍼터링용 합금 타겟의 경우에는 스퍼터링을 이용하여 비정질 박막 또는 나노구조 복합박막을 안정적으로 형성하는데 이용될 수 있다. 본 발명에서 제안한 조성의 범위에서, 본 발명에 의한 일 실시예를 따르는 결정질 합금은 주조법으로 제조되는 것으로서, 상대적으로 매우 큰 결정립이 존재하더라도 강도가 저하되지 않는다는 장점과 제조비용이 상대적으로 낮다는 장점을 가진다. 종래에는 주조법으로 결정질 타겟을 제조하는 경우, 강도 측면에서 취약하여 결정질 크기를 크게 할 수 없다는 한계를 가졌다.

- [70] 한편, 본 발명의 다른 실시예를 따르는 결정질 합금(예를 들어, 스퍼터링 타겟을 구성하는 합금)은 분말, 리본, 피 또는 봉의 형상을 가지는 다수의 비정질 또는 나노결정질 합금을 소결하여 일체화시켜 구현할 수 있다. 예를 들어, 스퍼터링 타겟은 비정질 형성능을 가지는 금속원소를 포함하는 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 유리전이온도(T_g) 이상 결정화 개시온도(T_x) 이하의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 1 차 수축하는 단계; 및 상기 복수개의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 상기 비정질 합금 또는 나노결정질 합금의 용융온도(T_m)의 0.7 배 내지 0.9 배의 온도범위에서 소정의 시간 동안 유지하면서 가압함으로써 제 2 차 수축하는 단계;를 포함하여 수행함으로써 형성된 결정질 합금으로 이루어질 수 있다. 본 발명에 의한 다른 실시예를 따르는 결정질 합금으로 이루어진 스퍼터링용 합금 타겟의 경우에는 스퍼터링을 이용하여 비정질 박막 또는 나노구조 복합박막을 안정적으로 형성하는데 이용될 수 있다. 본 발명에서 제안한 조성의 범위에서, 본 발명에 의한 다른 실시예를 따르는 결정질 합금은 결정립 크기의 제어가 가능하다.

- [71] 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.

- [72] 표 1은 본 발명의 실시예들에 의한 스퍼터링용 합금 타겟을 구성하는 합금의 화학조성과 물성 등을 나타낸다. 표 1에 나타난 온도는 합금의 유리전이온도(T_g), 결정화 개시온도(T_x), 고상선 온도(T_s), 액상선 온도(T_l)를 포함한다.

[73] [표1]

실시 예	조 성	형성능 (mm)	압입자 한계	T _g (°C)	T _x (°C)	T _s (°C)	T _i (°C)
실시 예1	Zr _{58.9} Ni ₇ Co ₉ Cu _{25.1}	0.5	10이상	391.88	416.22	917.69	943.84
실시 예2	Zr ₆₀ Co ₂₀ Cu ₂₀	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	899.46	910.14
실시 예3	Zr _{61.8} Ni ₆ Co _{7.5} Cu _{24.7}	0.5	10이상	미 확인	미 확인	934	955.07
실시 예4	Zr _{61.8} Co _{7.5} Fe ₆ Cu _{24.7}	0.5	10이상	386.66	409.98	892.5	938.92
실시 예5	Zr _{62.9} Ni ₆ Co _{10.5} Cu _{20.6}	0.5	10이상	345.52	395.07	912.51	940.31
실시 예6	Zr ₆₄ Co ₂₅ Cu ₁₁	0.5	10이상	미 확인	미 확인	947.37	1002.75
실시 예7	Zr ₆₃ Co ₂₀ Cu ₁₇	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	934.52	998.74
실시 예8	Zr ₆₅ Ni ₁₀ Co ₅ Cu ₂₀	1	10이상	368.16	394.83	917.56	941.41
실시 예9	Zr ₆₅ Ni ₅ Co ₅ Fe ₅ Cu ₂₀	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	892.18	913.56
실시 예10	Zr ₆₅ Co ₂₀ Cu ₁₅	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	898.62	954.85
실시 예11	Zr _{66.4} Ni ₈ Co ₁₆ Cu _{9.6}	0.5	10이상	미 확인	미 확인	952.71	997.66
실시 예12	Zr _{66.5} Co _{7.5} Fe ₆ Cu ₂₀	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	890.91	922.18
실시 예13	Zr _{67.1} Co ₆ Fe ₆ Ni ₆ Cu _{14.9}	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	899.07	935.67
실시 예14	Zr _{69.86} Co ₁₂ Cu _{18.14}	0.5	10이상	360.12	377.34	876.28	929.99
실시 예15	Zr ₇₀ Co ₈ Cu ₂₂	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	893.52	969.43
실시 예16	Zr ₇₀ Co ₁₂ Ni ₁ Cu ₁₇	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	894.75	931.82
실시 예17	Zr _{70.2} Ni ₁ Co ₁₁ Cu _{17.8}	0.5	10이상	349.29	377.67	893.9	940.58

실시 예 18	$\text{Zr}_{70.4}\text{Ni}_3\text{Co}_6\text{Cu}_{20.6}$	1	10이상	349.76	383.62	880.15	955.01
실시 예 19	$\text{Zr}_{71.2}\text{Co}_7\text{Fe}_2\text{Cu}_{19.8}$	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	886.04	956.11
실시 예 20	$\text{Zr}_{71.3}\text{Co}_7\text{Fe}_{2.4}\text{Cu}_{19.3}$	0.5	10이상	342.57	379.88	885.54	950.42
실시 예 21	$\text{Zr}_{73}\text{Co}_8\text{Cu}_{19}$	0.5	10이상	342.67	373.36	927.16	962.02
실시 예 22	$\text{Zr}_{73.1}\text{Co}_9\text{Cu}_{17.9}$	0.5	10이상	351.57	380.02	889.98	945.18
실시 예 23	$\text{Zr}_{73.16}\text{Co}_8\text{Cu}_{18.84}$	0.5	10이상	346.4	379.6	888.74	951.8
실시 예 24	$\text{Zr}_{73.56}\text{Co}_9\text{Cu}_{17.44}$	0.5	10이상	353.57	375.91	890.36	943.11
실시 예 25	$\text{Zr}_{73.8}\text{Co}_5\text{Cu}_{21.2}$	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	921.39	980.62
실시 예 26	$\text{Zr}_{74}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{16}$	0.5	10이상	348.3	370.8	888.95	937.34
실시 예 27	$\text{Zr}_{74.05}\text{Ni}_2\text{Co}_{4.8}\text{Cu}_{19.15}$	0.5	10이상	331.9	348.54	853.15	960.48
실시 예 28	$\text{Zr}_{74.1}\text{Co}_6\text{Cu}_{19.9}$	0.5	10이상	337.51	350.26	928.35	973.52
실시 예 29	$\text{Zr}_{74.67}\text{Co}_8\text{Cu}_{17.33}$	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	895.01	953.36
실시 예 30	$\text{Zr}_{74.7}\text{Co}_{20.3}\text{Cu}_5$	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	921.36	974.97
실시 예 31	$\text{Zr}_{75}\text{Co}_8\text{Cu}_{17}$	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	923.06	950.41
실시 예 32	$\text{Zr}_{75.5}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{10.5}$	0.5	10이상	343.02	371.73	890.74	916.12
실시 예 33	$\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$	0.5	10이상	335.77	349.06	846.57	919.7
실시 예 34	$\text{Zr}_{75.7}\text{Co}_{8.6}\text{Fe}_6\text{Cu}_{9.7}$	미 확인	10이상	미 확인	미 확인	882.67	906.45

실시예35	$\text{Zr}_{77}\text{Co}_{12}\text{Cu}_{11}$	미확인	10이상	미확인	미확인	889.79	909.12
실시예36	$\text{Zr}_{77.1}\text{Ni}_3\text{Co}_{15.1}\text{Cu}_{4.8}$	0.5	10이상	348.51	394.21	869.23	962.79
실시예37	$\text{Zr}_{80}\text{Co}_{11}\text{Cu}_9$	미확인	10이상	미확인	미확인	891.86	908.68

- [74] 표 1을 참조하면, 본 발명의 일 관점에 따른 스퍼터링 타겟용 합금은 3 이상의 금속원소로 이루어지는 바, 구체적으로, Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 이루어진다. 또한, 본 발명의 일 관점에 따른 스퍼터링 타겟용 합금에서 고상선 및 액상선 온도는 800°C 내지 1050°C 범위에 존재할 수 있으며, 엄격하게는, 850°C 내지 1010°C 범위에 존재할 수 있다. 나아가, 본 발명의 일 관점에 따른 스퍼터링 타겟용 합금은 비커스 경도 시험의 10kgf의 압입하중 조건에서 크랙이 발생하지 않는다.
- [75] 표 1에 나타난 본 발명의 실시예들은 상술한 조성 범위, 온도 범위, 경도 범위를 만족한다. 예를 들어, 실시예21에 따른 합금타겟은 $\text{Zr}_{73}\text{Co}_8\text{Cu}_{19}$ 의 화학조성(원자%)을 가지며, 실시예28에 따른 합금타겟은 $\text{Zr}_{74.1}\text{Co}_6\text{Cu}_{19.9}$ 의 화학조성(원자%)을 가지며, 실시예33에 따른 합금타겟은 $\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$ 의 화학조성(원자%)을 가진다. 실시예21, 실시예28 및 실시예33에 따른 합금타겟을 구성하는 합금의 조성에서 비정질 형성능은 0.5mm이다.
- [76] 또 다른 일 예로 실시예9에 따른 합금타겟은 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}$ 의 화학조성(원자%)을 가진다. 실시예9 조성은 구리금형 주조법에 의해 0.5mm 두께의 비정질 형성능은 관찰되지 않았지만 후술의 실험을 통하여 스퍼터링 타겟으로 제조한 후, 불활성 가스 분위기에서 스퍼터링 공정 시 비정질 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다.
- [77] 도 2는 본 발명의 실시예21($\text{Zr}_{73}\text{Co}_8\text{Cu}_{19}$)에 따른 주조법으로 제조한 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이고, 도 3은 본 발명의 실시예28($\text{Zr}_{74.1}\text{Co}_6\text{Cu}_{19.9}$)에 따른 주조법으로 제조한 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이고, 도 4는 본 발명의 실시예33($\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$)에 따른 주조법으로 제조한 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이다. 도 5는 본 발명의 비교예($\text{Zr}_{63.9}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{26.1}$)에 따른 주조법으로 제조한 합금 타겟의 미세조직을 나타낸 사진들이다. 도 2 내지 도 5에서 (a)는 저배율 사진이며, (b)는 고배율 사진이다.
- [78] 도 2 내지 도 4를 참조하면, 콜드 크루시블(cold crucible)을 이용하여, Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 이루어진 주조재 합금을 형성한 경우, 상기 주조재 합금의 결정립이 조대하지 않고 미세하게 제어될 수 있음을 확인할 수 있다.

- [79] 본 실시예들에 따른 스퍼터링용 주조재 합금 타겟에서는 합금계의 평형응고조직이 취성이 강한 금속간 화합물로 구성되지 않아 합금의 강도를 유지할 수 있으며, 구성상의 결정립크기가 상대적으로 작기 때문에 스퍼터링시 조성의 균일성을 구현할 수 있다.
- [80] 이에 반하여, 본 발명의 비교예에 따른 합금에서는 결정립이 상대적으로 조대함을 확인하였다(도 5). 본 발명의 비교예에 의한 스퍼터링용 주조재 합금 타겟에서는 합금계의 평형응고조직이 취성이 강한 금속간 화합물을 포함하여 합금의 강도를 유지할 수 없으며, 구성상의 결정립크기가 상대적으로 크기 때문에 스퍼터링시 조성의 균일성을 확보하기 어려울 수 있다.
- [81] 도 6은 본 발명의 실시예21($\text{Zr}_{73}\text{Co}_8\text{Cu}_{19}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이고, 도 7은 본 발명의 실시예28($\text{Zr}_{74.1}\text{Co}_6\text{Cu}_{19.9}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이고, 도 8은 본 발명의 실시예33($\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다. 도 9는 본 발명의 비교예($\text{Zr}_{63.9}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{26.1}$)에 따른 주조재 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다. 도 6 내지 도 9에서 (a)는 저배율 사진이며, (b)는 고배율 사진이다.
- [82] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 콜드 크루시블(cold crucible)을 이용하여, Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 이루어진 합금을 주조법을 이용하여 형성한 경우, 상기 주조재 합금은 비커스 경도 시험의 10kgf 압입하중 조건에서 크랙이 발생하지 않음을 확인할 수 있다. 예를 들어, 실시예21 및 실시예28에 의한 주조재 합금은 비커스 경도 시험의 30kgf 압입하중 조건에서 크랙이 발생하지 않았으며, 실시예33에 의한 주조재 합금은 비커스 경도 시험의 20kgf 압입하중 조건에서 크랙이 발생하지 않았다.
- [83] 이에 반하여, 본 발명의 비교예에 따른 합금은 비커스 경도 시험의 5kgf 압입하중 조건에서도 크랙 발생이 관찰되었다. 이에 따르면, 본 발명의 비교예에 의한 스퍼터링용 합금 타겟에서는 합금계의 평형응고조직이 취성이 강한 금속간 화합물을 포함하고 결정질이 조대하여 합금의 강도가 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.
- [84] 도 10은 본 발명의 또 다른 실시예(실시예5; $\text{Zr}_{62.9}\text{Ni}_6\text{Co}_{10.5}\text{Cu}_{20.6}$)에 따른 조성에서 소결에 의하여 구현된 합금 타겟의 미세조직에서 비커스경도 압입자 시험 이후의 미세조직을 관찰한 사진들이다. 도 10에서 (a)는 저배율 사진이며, (b)는 고배율 사진이다. 구체적으로 설명하면, Zr이 62.9원자%; Ni이 6원자%; Co가 10.5원자%; Cu가 20.6원자%로 이루어진 다수의 비정질 합금 또는 나노결정질 합금을 소결하여 일체화시킨 결정질 합금을 형성한 경우, 상기 결정질 합금은 비커스 경도 시험의 10kgf 압입하중 조건에서 크랙이 발생하지 않음을 확인할 수

있다.

- [85] 한편, 도 11a는 본 발명의 다른 비교예($\text{Zr}_{62.5}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Cu}_{22.5}$)에 따른 주조법을 이용하여 제조한 합금 타겟의 스퍼터링 후 타겟 표면을 관찰한 결과를 나타낸 사진이며, 도 11b의 (a)는 도 11a의 주조재 합금 타겟에 대하여 스퍼터링 전의 미세조직을 관찰한 결과를 나타낸 사진이고, 도 11b의 (b)는 스퍼터링 후 스퍼터링이 일어난 타겟의 표면을 관찰한 결과를 나타낸 사진이다.
- [86] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 본 발명의 비교예에 따른 주조재 합금 타겟의 경우 스퍼터링이 일어난 면이 불균일하고 매우 거칠었음을 알 수 있으며, 이는 주조재 합금 타겟의 미세조직이 조대하고 불균일하여 그 표면에서의 스퍼터링이 불균일하게 일어나기 때문으로 판단된다.
- [87] 나아가, 본 발명의 비교예에 따른 주조재 합금 타겟의 경우 응고과정에서 주상정 조직 또는 수지상 형태의 초정 등과 같은 서로 다른 조성을 가지는 다양한 크기 및 형태의 조대한 상들이 혼재되어 있는 불균일한 미세조직을 나타낸다. 이러한 미세조직의 불균일성에 기인하여 스퍼터링된 표면도 불균일하게 형성된다.
- [88] 이러한 주조재 합금 타겟의 불균일성에 의해 스퍼터링에 의해 제조된 박막조성의 균일성이 열악한 특성을 보일 수 있다. 또한 타겟의 조성과 스퍼터링을 통해 형성된 박막의 조성 간에 현저한 차이가 나타날 수 있으며, 스퍼터링이 진행됨에 따라 박막의 조성이 변하는 등의 박막특성에 악영향을 줄 수 있다. 더 나아가 스퍼터링 중에 타겟으로부터 파티클이 발생되어 스퍼터링 챔버를 오염시키는 문제를 발생시킬 수도 있다.
- [89] 또한 다원계 합금을 주조하는 경우에는 높은 취성을 가지는 다양한 금속간화합물이 형성될 수 있음에 따라 주조 중 혹은 주조 이후 타겟을 가공하는 과정에서 타겟이 취성파괴 되는 현상이 나타날 수 있다.
- [90] 도 12 및 도 13은 본 발명의 실시예21($\text{Zr}_{73}\text{Co}_8\text{Cu}_{19}$)에 따른 주조재 합금 타겟에서 스퍼터링 이후의 타겟 표면을 관찰한 저배율 및 고배율 사진이며, 도 14 및 도 15는 본 발명의 실시예28($\text{Zr}_{74.1}\text{Co}_6\text{Cu}_{19.9}$)에 따른 주조재 합금 타겟에서 스퍼터링 이후의 타겟 표면을 관찰한 저배율 및 고배율 사진이며, 도 16 및 도 17은 본 발명의 실시예33($\text{Zr}_{75.7}\text{Ni}_6\text{Co}_{8.6}\text{Cu}_{9.7}$)에 따른 주조재 합금 타겟에서 스퍼터링 이후의 타겟 표면을 관찰한 저배율 및 고배율 사진이다.
- [91] 도 12 내지 도 17을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 주조재 합금 타겟의 경우 스퍼터링이 일어난 면이 상술한 비교예보다 상대적으로 균일하고 평탄함을 알 수 있으며, 이는 주조재 합금 타겟의 미세조직이 조대하지 않고 미세하고 균일하여 그 표면에서의 스퍼터링이 균일하게 일어나기 때문으로 판단된다. 나아가, 이러한 주조재 합금 타겟의 균일성에 의해 스퍼터링에 의해 제조된 박막조성의 균일성이 확보될 수 있다. 또한 타겟의 조성과 스퍼터링을 통해 형성된 박막의 조성 간에 차이가 거의 없으며, 스퍼터링이 진행됨에 따라 박막의 조성이 상대적으로 균일한 효과를 기대할 수 있다 더 나아가 스퍼터링

중에 타겟으로부터 파티클이 발생되어 스퍼터링 챔버를 오염시키는 문제를 방지할 수 있을 것으로 기대된다.

- [92] 또한 본 발명의 실시예들에 따른 주조재 합금을 형성하는 경우에는 높은 취성을 가지는 다양한 금속간화합물이 형성되지 않음에 따라 주조 중 혹은 주조 이후 타겟을 가공하는 과정에서 타겟이 취성파괴 되는 현상을 방지할 수 있다.

[93]

[94] 합금 타겟으로부터 형성된 스퍼터링 박막

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

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

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

- [98] 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.

- [99] 한편, 본 발명의 실시예들에 따른 주조재 합금 타겟을 이용한 비반응성 스퍼터링으로 모재 상에 박막을 형성하는 경우, 상기 박막은 비정질 합금막일 수 있다. 여기서 비반응성 스퍼터링은 스퍼터링 장치 내부로 의도적으로 합금 타겟을 구성하는 물질과 반응성이 있는 가스를 도입하지 않고 불활성 가스, 예를

들어 아르곤과 같은 가스 만으로 스퍼터링을 수행하는 스퍼터링을 의미한다. 본 발명의 실시예들에 따른 주조재 합금 타겟은 비정질 형성능을 가지고 있으며, 따라서 스퍼터링과 같이 높은 냉각속도로 고상이 형성되는 프로세스에서는 비정질 합금 조직을 나타낼 수 있다. 이때 성막된 비정질 합금막은 스퍼터링에 이용된 주조재 합금 타겟의 조성과 근사한 조성을 가질 수 있다. 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서 비정질 합금은 실질적으로 특정한 결정구조를 가지지 않으며 X-선 회절패턴이 특정한 브래그각도에서 뚜렷한 결정 피크(sharp peak)를 보이지 않고 넓은 각도 범위에서 브로드 피크(broad peak)가 관찰되는 상을 가진 금속합금체를 의미할 수 있다.

[100] 한편, 본 발명자는 비반응성 스퍼터링 공정의 아르곤 분위기에 질소가 소량 함유되어도(예를 들어, Ar:45sccm, N₂:4sccm), 비정질 합금막이 형성될 수 있음을 실험으로 확인하였다. 질소가 소량인 경우에는 결정질은 ZrN이 생성되지 않고 질소가 비정질 합금막 내에 고용되어 있는 것으로 판단된다. 소량의 질소를 함유하는 아르곤 분위기에서 스퍼터링함으로써 형성된 상기 비정질막은 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지므로, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있다.

[101]

[102] 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. 본 발명의 실시예들을 따르는 나노구조 복합박막 또는 비정질 합금막은 상술한 본 발명의 실시예들에 따른 주조재 합금 타겟을 이용한 스퍼터링 공정에 의해 성막될 수 있다.

[103]

[104] 표 2는 본 발명의 실시예들에 의한 스퍼터링용 주조재 합금 타겟으로부터 형성된 비정질막의 특성을 평가한 결과를 나타낸다. 표 3은 본 발명의 실시예들에 의한 스퍼터링용 주조재 합금 타겟으로부터 형성된 나노구조 복합박막의 특성을 평가한 결과를 나타낸다.

[105] [표2]

타겟 구분	타겟 합금조성(at%)	스퍼터링 조건	경도(GPa)	탄성률(GPa)
실시예9	Zr ₆₅ Ni ₅ Co ₅ Fe ₅ Cu ₂₀	840W-300minAr:50sccm	5.87	91.54
실시예28	Zr _{74.1} Co ₆ Cu _{19.9}	840W-780minAr:50sccm	4.81	86.2
실시예33	Zr _{75.7} Ni ₆ Co _{8.6} Cu _{9.7}	840W-300minAr:50sccm	5.08	90.7

[106]

[107] [표3]

실시예	타겟조성(at%)	스퍼터링 조건	경도(GPa)	탄성률(GPa)
실시예21	Zr ₇₃ Co ₈ Cu ₁₉	840W-45minAr:45sccm, N ₂ :6sccm	24.93	279.5
실시예28	Zr _{74.1} Co ₆ Cu _{19.9}	840W-60minAr:45sccm, N ₂ :6sccm	24.67	290.0
실시예33	Zr _{75.7} Ni ₆ Co _{8.6} Cu _{9.7}	840W-45minAr:45sccm, N ₂ :6sccm	25.81	277.61

[108] 도 18은 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 실리콘 웨이퍼(Si wafer) 상에 형성된 비정질 후막의 파단면을 나타낸 사진(fractograph)이다. 도 19는 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 태핏(tappet) 및 상기 태핏 상에 형성된 비정질 후막의 구조체에 대한 연마단면을 나타낸 사진이고, 도 20은 비정질 후막의 두께에 따라 조성의 균일도를 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이며, 도 21 및 도 22는 각각 비정질 후막과 태핏에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다.

[109] 도 18에 나타난 파단면의 관찰에 의하면 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 형성된 막은 전형적인 비정질막의 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 도 19 및 도 20을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 스퍼터링용 주조재 합금 타겟을 이용하여 형성된 비정질막은 두께에 따른 조성이 균일함을 확인할 수 있다. 표 4는 도 21에 도시된 비정질 후막에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이고, 표 5는 도 22에 도시된 태핏에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다. 표 4, 표 5, 도 21 및 도 22를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 타겟을 구성하는 다성분의 스퍼터링율(sputtering yield) 차이에 기인한 타겟조성과 박막조성간의 조성 편차는 상대적으로 근소함을 확인할 수 있다.

[110] 이러한 결과들을 종합하면, 본 발명의 실시예들에 따른 스퍼터링용 주조재 합금 타겟은 열적/기계적 안정성이 높으며, 타겟의 미세조직이 매우 균일함을 확인할 수 있다.

[111] [표4]

	wt%	at%
ZrL	78.75	71.58
CoK	6.72	9.46
CuK	14.53	18.96

[112]

[113] [표5]

	wt%	at%
CrK	1.36	1.45
MnK	1.33	1.35
FeK	97.32	97.2

[114] 도 23은 표 2에서 실시예 9 및 실시예33의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행하여 형성된 비정질 막의 X선 회절분석 결과이다. 도 23의 (a)의 결과로부터 구리몰드흡입법으로 비정질 형성능을 측정할 수 없었지만 스퍼터링 타겟으로 제조 후 불활성가스 분위기에서 스퍼터링 시 비정질 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[115] 도 24는 표 3에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 Si wafer 상에 형성된 나노질화막의 파단면(fractograph)을 나타낸 저배율 및 고배율 사진이다. 표 3에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행한다는 것은 $Zr_{75.7}Ni_6Co_{8.6}Cu_{9.7}$ 조성을 가지는 스퍼터링용 주조재 합금 타겟을 이용하여, 45sccm의 유량을 가지는 아르곤 가스 및 6sccm의 유량을 가지는 질소 가스 분위기 하에서 840W의 스퍼터링 파워를 인가하여 60분 동안 스퍼터링 공정을 수행함을 의미한다.

[116] 도 24에 나타난 파단면의 관찰에 의하면 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N_2) 또는 질소(N)를 포함하는 반응가스를 상술한 조건의 비율로 투입하면서 주조재 합금 타겟을 스퍼터링하여 형성된 합금막은 전형적인 나노구조 복합박막의 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[117] 도 25는 표 2 및 표 3의 실시예28에 따른 스퍼터링용 합금타겟을 이용하여 다양한 조건 하에서 형성된 박막의 X선 회절분석 결과이다. 구체적으로, 도 25의 (a)는 상기타겟에 대하여 45sccm의 유량을 가지는 아르곤 가스 및 4sccm의 유량을 가지는 질소 가스 분위기 하에서 50분 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 형성한 박막을 분석한 결과이며, 도 25의 (b)는 상기 타겟에 대하여 45sccm의 유량을 가지는 아르곤 가스 및 6sccm의 유량을 가지는 질소 가스 분위기 하에서 45분 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 형성한 박막을 분석한 결과이며, 도 25의 (c)는 상기 타겟에 대하여 45sccm의 유량을 가지는 아르곤 가스 및 7sccm의 유량을 가지는 질소 가스 분위기 하에서 45분 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 형성한 박막을 분석한 결과이다.

[118] 도 25의 (a)를 참조하면, 비반응성 스퍼터링 공정의 아르곤 분위기에 질소가 소량 함유되어도(예를 들어, Ar:45sccm, N_2 :4sccm), 비정질 합금막이 형성될 수 있음을 확인하였다. 질소가 소량인 경우에는 결정질은 ZrN이 생성되지 않고 질소가 비정질 합금막 내에 고용되어 있는 것으로 판단된다. 소량의 질소를

함유하는 아르곤 분위기에서 스퍼터링함으로써 형성된 상기 비정질막은 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지므로, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있다.

[119] 도 25의 (b) 및 (c)를 참조하면, 아르곤 유량이 45sccm인 경우에서 질소 유량이 4sccm보다 큰 분위기 하에서 수행된 스퍼터링 박막은 질화 반응에 의해 형성된 Zr 질화물의 피크가 관찰되었다. 이때 Zr 질화물은 ZrN가 관찰되었다. 성막된 Zr 질화물 중 ZrN은 성막조건에 따라 우선방위가 변화하였다. 예를 들어 ZrN의 (200) 우선방위가 나타났다.

[120] 본 발명자는, 예를 들어, 질소의 유량과 아르곤의 유량의 비가 4:45 이하(0 초과)인 분위기에서 스퍼터링 공정을 수행한 경우, 상술한 바와 같이, 금속색의 칼라를 유지하며 일반적인 비정질막보다 경도 및 저항이 상승하는 특성을 가지므로, 장식용 및/또는 전파투과코팅 등에 응용될 수 있는 비정질막을 구현할 수 있음을 확인하였다.

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

[122] 도 26은 실시예28의 합금조성을 갖는 스퍼터링 타겟을 이용하여 아르곤가스 45sccm, 질소가스 6sccm으로 조건 하에서 스퍼터링 시간을 변경함에 따라 코팅박막의 두께를 변화시킨 후 관찰한 X선 회절분석 결과이다. 도 26의 (a)는 60분 공정을 통하여 3.5 μ m 두께의 막을 형성한 경우이고, 도 26의 (b)는 270분 공정을 통하여 21 μ m 두께의 막을 형성한 경우이며, 도 26의 (c)는 700분의 공정을 통하여 53 μ m 두께의 막을 형성한 경우이다. 도 26의 결과에서와 같이 질화물 막의 두께 변경에 따른 ZrN 피크의 변화는 관찰되지 않았음을 알 수 있으며, 본 발명의 실시예 조성을 갖는 스퍼터링 합금타겟을 이용 시 700분 이상의 장시간 코팅이 가능함을 확인할 수 있다.

[123] 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 된다.

[124] 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.

- [125] 이러한 버퍼층으로는 상술한 주조재 합금 타겟을 이용하여 성막한 비정질 합금박막이 이용될 수 있다. 구체적으로 스퍼터링 챔버 내에 주조재 합금 타겟을 장착한 후 스퍼터링으로 모재를 코팅하는 공정에서, 제 1 단계에서는 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 주조재 합금 타겟을 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 타겟을 이용하여 형성하는 것도 가능하며, 나아가 별도의 챔버에서 각각 형성하는 것도 포함할 수 있다. 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.
- [126] 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.
- [127] 도 27은 표 2에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 태핏 상에 형성된 비정질막과 표 3에서 실시예28의 타겟을 이용하여 표시된 조건으로 스퍼터링 공정을 수행함으로써 형성된 나노질화막으로 구성된 경사기능형 박막 구조체의 연마단면을 나타낸 사진이고, 도 28은 도 27의 경사기능형 박막의 두께에 따라 조성의 균일도를 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이며, 도 29 및 도 30은 각각 나노질화막과 비정질막에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다. 도 31은 도 27의 경사기능형 박막을 구성하는 비정질막과 나노질화막의 파단면을 나타낸 사진(fractograph)이다.
- [128] 도 27에 도시된 박막 구조체는 $Zr_{74.1}Co_6Cu_{19.9}$ 조성을 가지는 스퍼터링용 주조재 합금 타겟을 이용하여 아르곤 분위기에서 840W의 스퍼터링 파워를 인가하여 780분 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 태핏 상에 비정질막을 형성한 후에, 동일한 주조재 합금 타겟을 이용하여 질소 분위기에서 840W의 스퍼터링 파워를 인가하여 60분 동안 스퍼터링 공정을 수행하여 비정질막 상에 나노질화막을 형성하여 구현하였다.
- [129] 도 27 및 도 28을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 스퍼터링용 주조재 합금 타겟을 이용하여 형성된 비정질막과 나노질화막은 두께에 따른 조성이 균일함을 확인할 수 있다. 표 6은 도 29에 도시된 나노질화막에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이고, 표 7은 도 30에 도시된

태핏에 대한 조성의 함량을 보여주는 에너지 분광(EDS) 분석 결과이다. 이에 따르면, 계면에서 조성이 급격하게 변화되지 않고 점진적으로 변화되어 조성이 경사를 가지는 경계층이 형성됨을 확인할 수 있다. 나아가, 본 발명의 실시예들에 따른 스퍼터링용 주조재 합금 타겟은 열적/기계적 안정성이 높으며, 타겟의 미세조직이 매우 균일함을 확인할 수 있다.

[130] [표6]

	wt%	at%
NK	7.14	31.22
ZrL	72.5	48.68
CoK	6.11	6.35
CuK	14.25	13.74

[131]

[132] [표7]

	wt%	at%
ZrL	79.46	72.49
CoK	6.03	8.51
CuK	14.51	19.00

[133]

[134] 이하에서는, 본 발명의 실시예들에 따른 나노질화막이 종래에 비해 월등하게 개선된 마찰특성을 나타내면서도 높은 경도와 밀착성을 가짐을 설명한다.

[135] 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.

[136] 그러나 종래의 세라믹 계열의 박막은 약 2000Hv 이상의 고경도를 나타내기는 하나 모재로 이용되는 강, 알루미늄, 마그네슘과 같은 금속소재와 탄성계수의

높은 차이를 나타낸다. 예를 들어 대부분의 고용점 세라믹재료의 탄성계수는 400 내지 700GPa임에 비해 알루미늄합금은 약 70GPa, 마그네슘합금은 약 45GPa, 강은 약 200GPa로서 불일치되는 정도가 매우 높으며, 이러한 차이로 인하여 내구성에 문제를 나타낼 수 있다. 또한 자동차용 엔진 등과 같은 중요한 구동부재에 적용하기에는 높은 마찰계수값을 나타낸다. 한편 DLC 막의 경우 경계윤활환경에서 마찰저감효과가 크지 않고, 준안정상으로서 마찰부의 고체간 접촉에 의해 온도상승을 동반하는 경계윤활환경 하에서 마모에 의한 흑연화(graphitization, $sp^3 \rightarrow sp^2$)가 진행되어 막의 심각한 마모가 발생할 수 있고, 윤활유내의 첨가된 마찰조정제(friction modifier), 예를 들어 유기몰리브덴 화합물(MoDTC, Molybdenum dialkylthiocarbamate)등의 첨가제와 부합되지 않아 첨가제 효율을 떨어뜨리고, DLC막의 마모 마찰을 촉진하는 문제점이 발생될 수 있다.

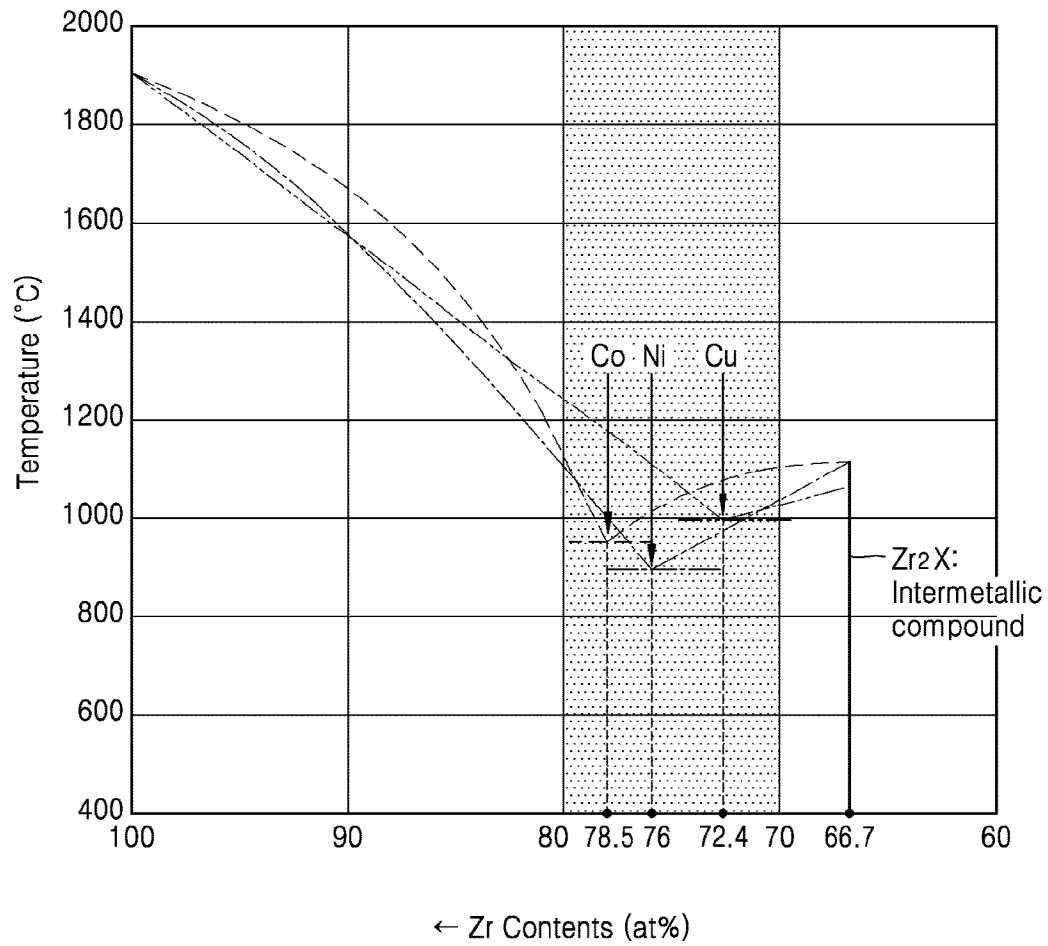
- [137] 도 32c와 도 32d는 본 발명의 실시예 28 조성의 합금타겟을 이용하여 형성된 질화물 박막의 마찰시험 결과이다. 비교재료로서 DLC 코팅부품(도 32a 참조) 및 코팅처리되지 않은 부품(도 32b 참조)을 사용하였다. 본 발명의 일부 실시예에 의하여 형성된 질화물막의 마찰계수는 DLC 코팅부품 및 비코팅부품에 비해 현저히 낮은 마찰계수를 보임을 확인하였다.
- [138] 도 33은 본 발명의 실시예 28 조성의 합금타겟을 이용하여 형성된 나노질화막의 저마찰 특성을 나타내는 캠-태핏(cam-tappet) 리그시험 결과이다.
- [139] 도 33을 참조하면, 모재 상에 코팅막이 형성되지 않은 경우 보다 모재 상에 DLC가 형성된 경우 저마찰 특성이 더 우수하며, 모재 상에 DLC가 형성된 경우보다 모재 상에 본 발명의 실시예에 따른 나노질화막이 형성된 경우 저마찰 특성이 더 우수함을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예에 따른 나노질화막을 마찰환경에 이용되는 각종 부재에 적용할 경우, 마찰에 의해 소모되는 에너지를 획기적으로 감소시킬 수 있으며 기계부품의 내구성 향상에도 크게 기여할 수 있다.
- [140] 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.
- [141]

청구범위

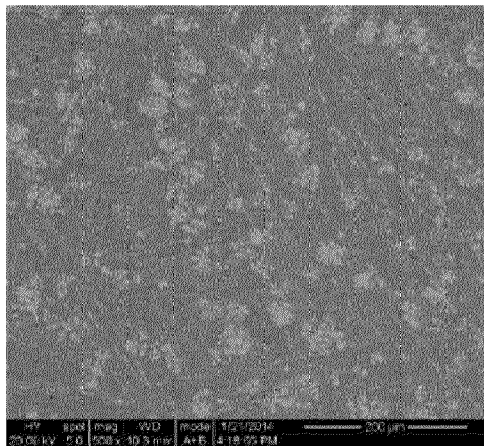
- [청구항 1] 스퍼터링 장치 내부로 질소가스(N_2) 또는 질소원소(N)를 함유하는 반응가스를 투입하면서 합금타겟을 스퍼터링하여 질소를 포함하는 나노구조막을 형성하는 단계;를 포함하되,
상기 합금타겟은 Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 구성된 결정질 합금으로 이루어진,
질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 결정질 합금의 고상선 및 액상선 온도는 800°C 내지 1050°C 범위에 존재하는, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 결정질 합금은 용탕을 주조하여 구현한 주조 합금인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 결정질 합금은 분말, 리본, 피 또는 봉의 형상을 가지는 다수의 비정질 또는 나노결정질 합금을 소결하여 일체화 시킨 합금인, 질소를 포함하는 나노구조막의 제조방법
- [청구항 5] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 상기 제조방법에 의하여 구현된, 질소를 포함하는 나노구조막.
- [청구항 6] 스퍼터링 장치 내부의 합금타겟을 아르곤(Ar) 분위기에서 비반응성 스퍼터링하여 파단면에서 베인(vein) 구조가 관찰되며 X-선 회절 분석 시 결정질 피크가 나타나지 않는 비정질막을 형성하는 단계;를 포함하되,
상기 합금타겟은 Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지 26원자%;로 구성된 결정질 합금으로 이루어진,
비정질막의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 결정질 합금은 용탕을 주조하여 구현한 주조 합금인, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 결정질 합금은 분말, 리본, 피 또는 봉의 형상을 가지는 다수의 비정질 또는 나노결정질 합금을 소결하여 일체화 시킨 합금인,
비정질막의 제조방법
- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,
형성된 상기 비정질막은 Zr이 58원자% 내지 80원자%; Cu가 4원자% 내지 26원자%; Fe, Ni 및 Co 중에서 선택된 어느 하나 이상이 4원자% 내지

- 26원자%;로 이루어진, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 10] 제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 상기 제조방법에 의하여 구현된, 비정질막.
- [청구항 11] 제 6 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 아르곤(Ar) 분위기는 소량의 질소를 더 함유하는, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 소량의 질소를 함유하는 상기 아르곤(Ar) 분위기는 질소의 유량과 아르곤의 유량의 비가 4:45 이하(0 초과)인, 비정질막의 제조방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 따른 상기 제조방법에 의하여 구현되는 비정질막으로서,
질소가 내부에 고용된 합금조직을 가지며, 금속색의 칼라(color)를 가지는, 비정질막.

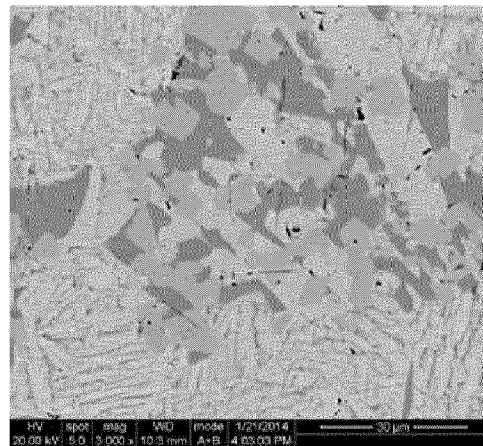
[도1]



[도2]

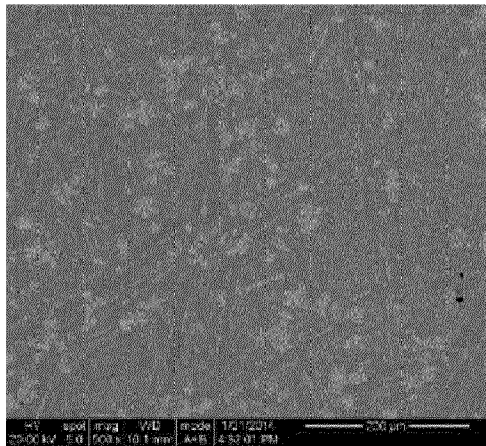


(a)

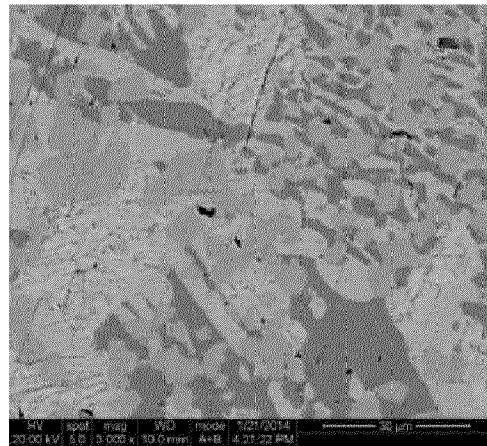


(b)

[도3]

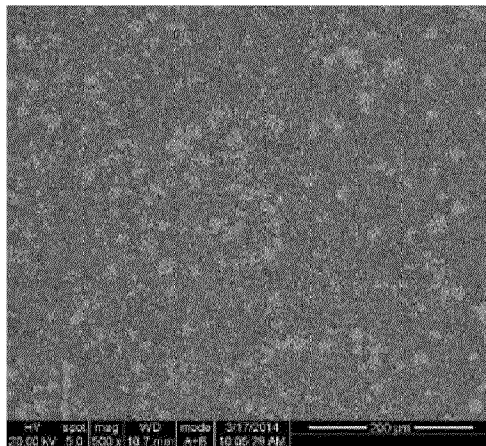


(a)

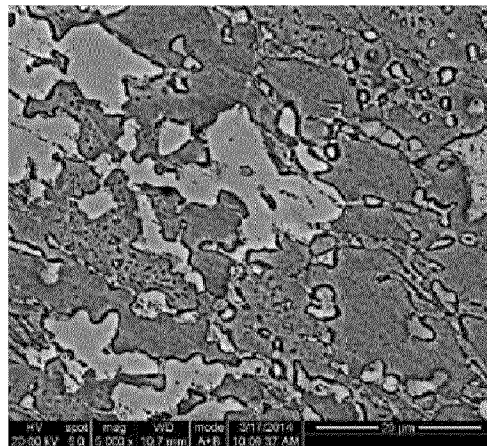


(b)

[도4]

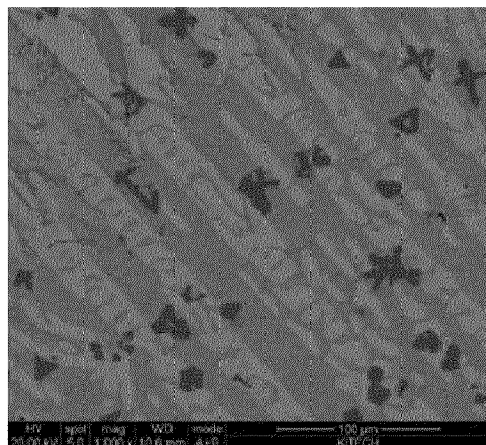


(a)

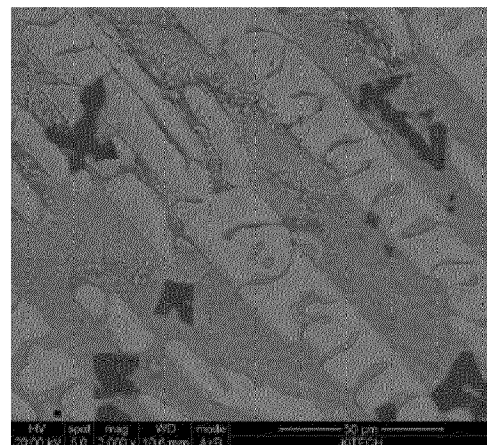


(b)

[도5]

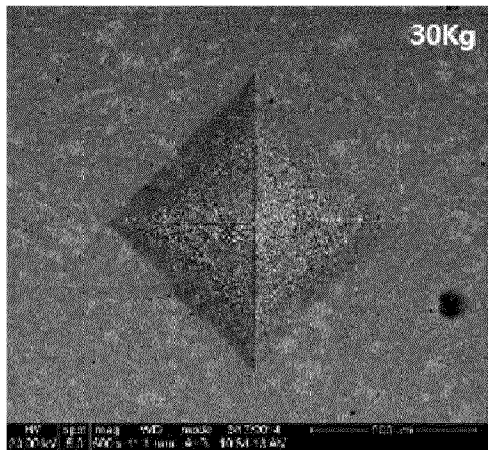


(a)

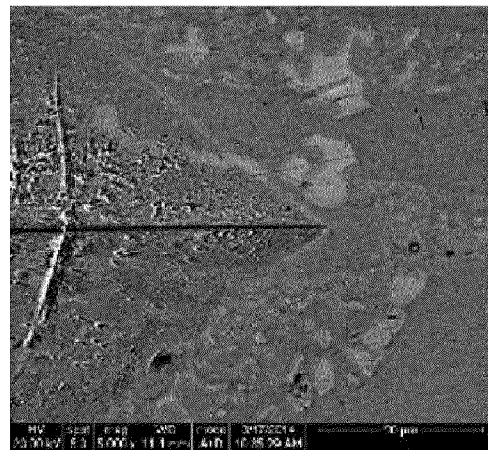


(b)

[56]

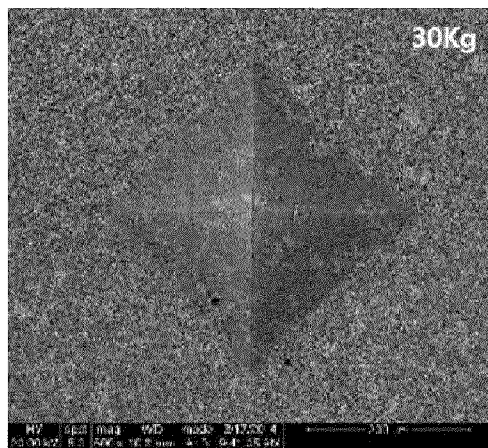


(a)

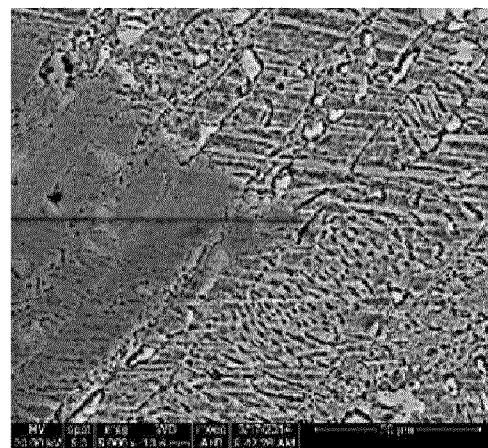


(b)

[57]

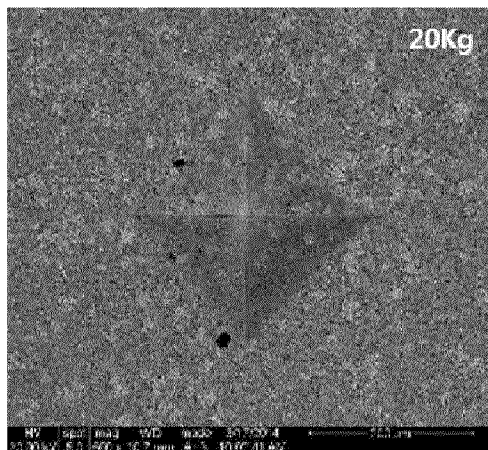


(a)

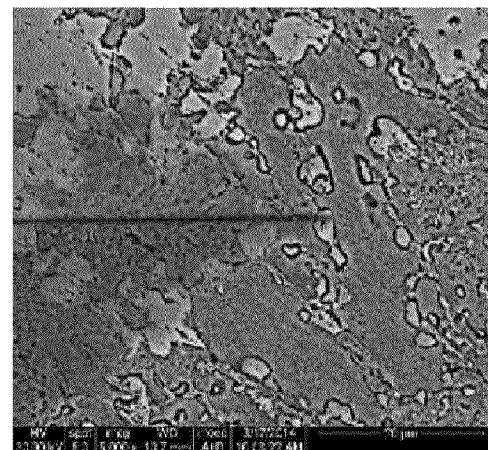


(b)

[58]

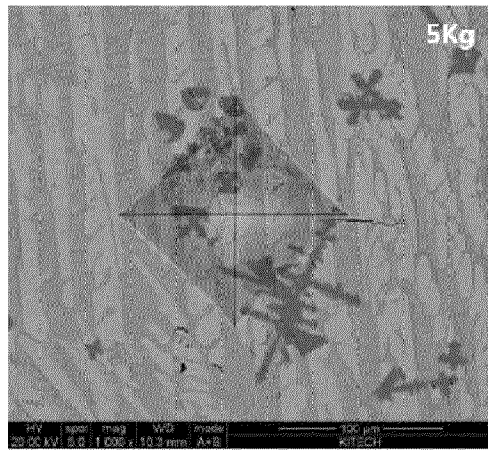


(a)

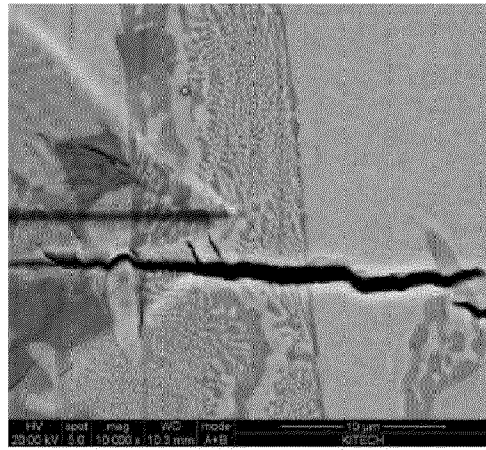


(b)

[도9]

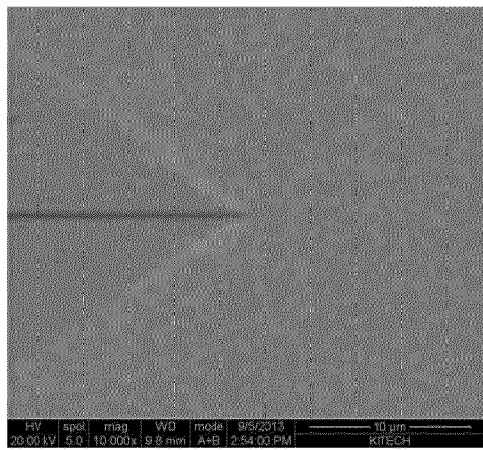


(a)

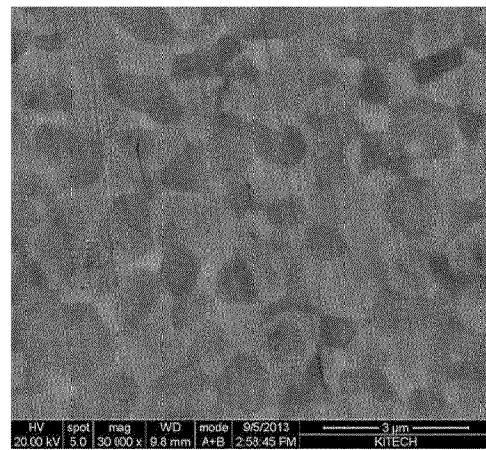


(b)

[도10]



(a)

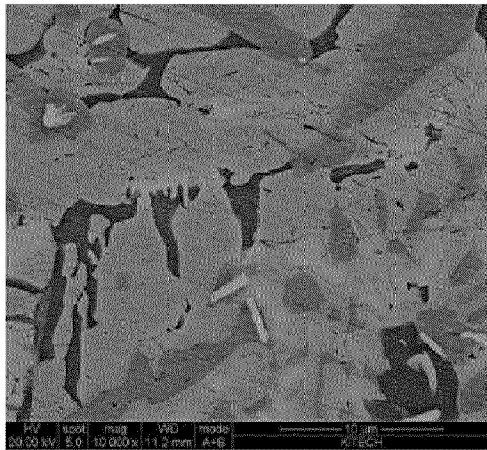


(b)

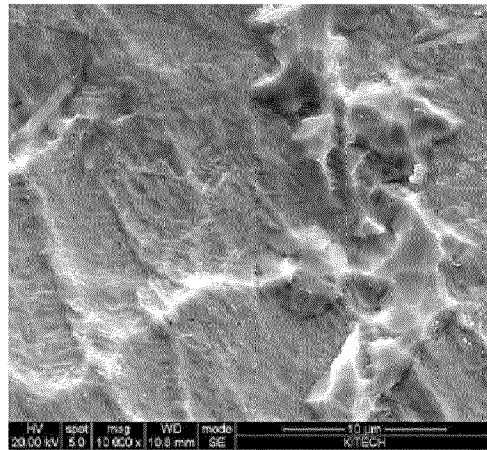
[도11a]



[도11b]

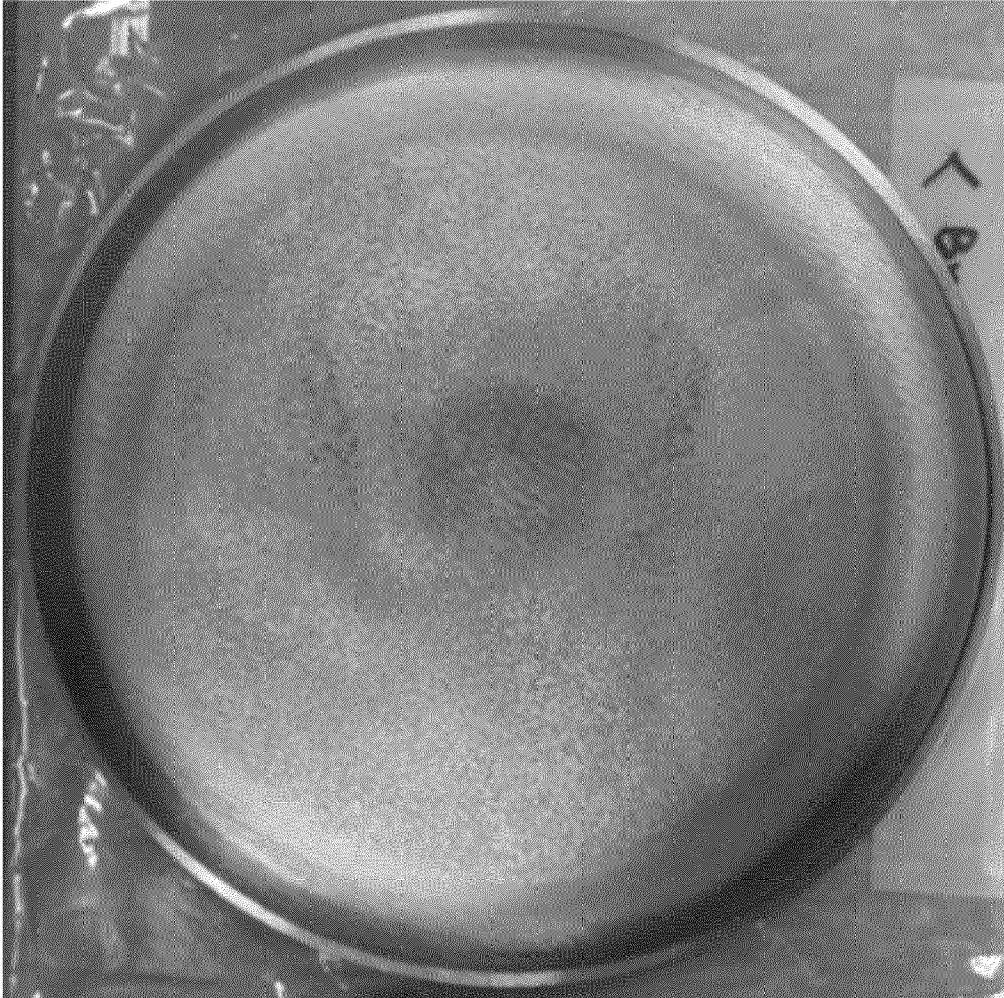


(a)

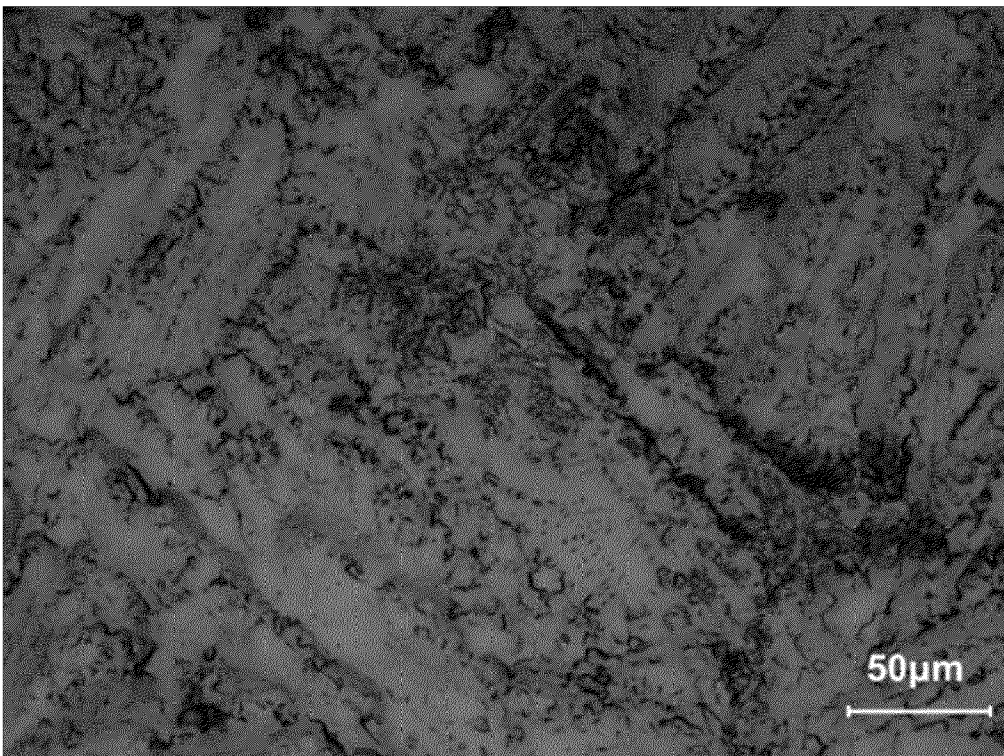


(b)

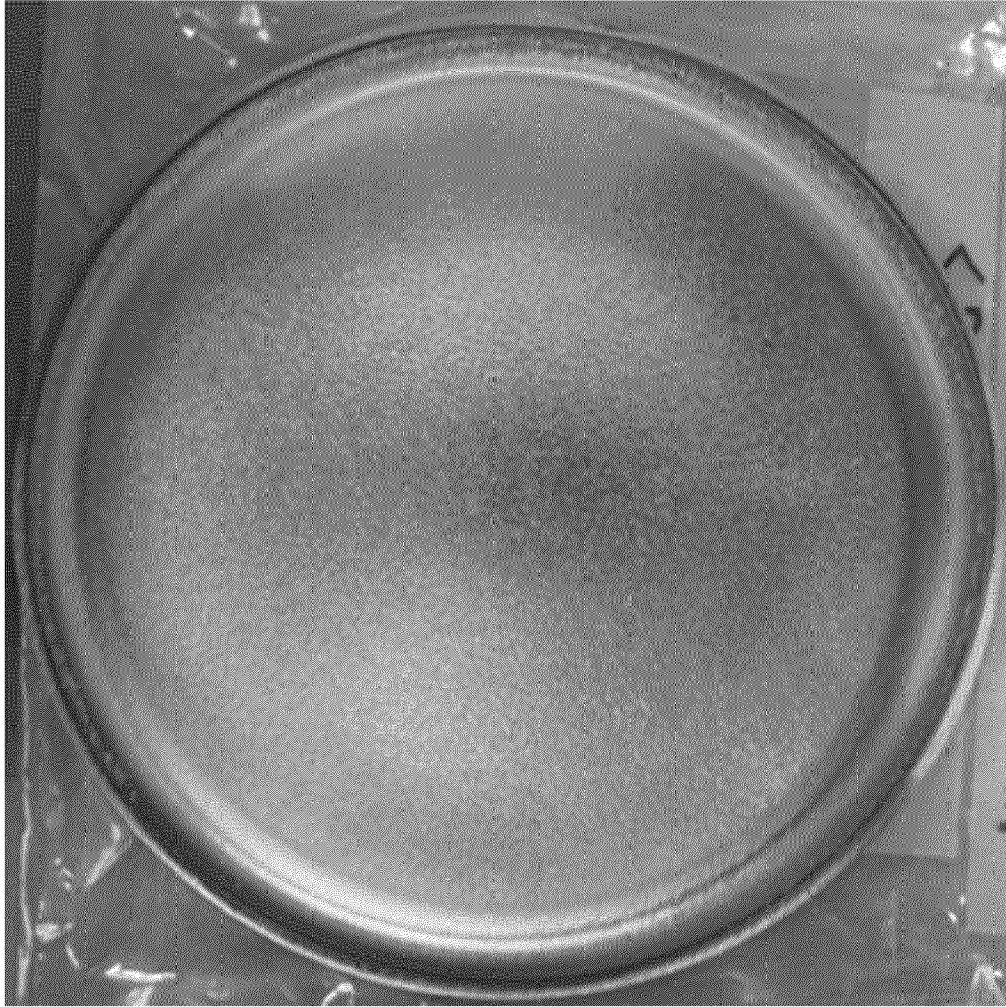
[도12]



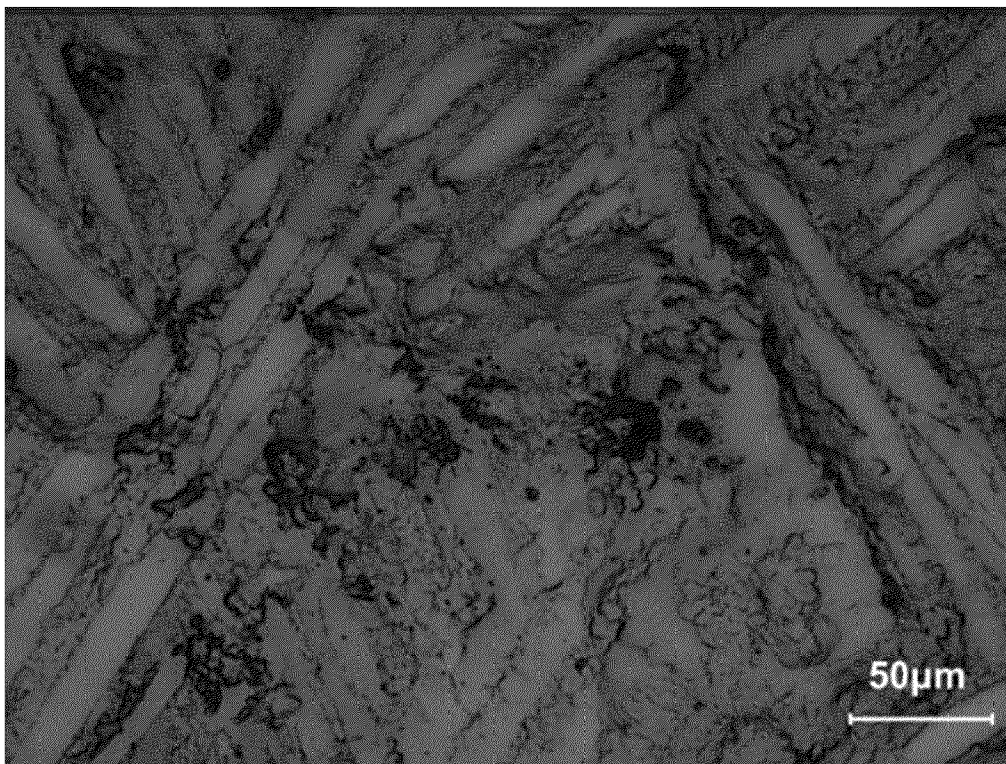
[도13]



[도14]



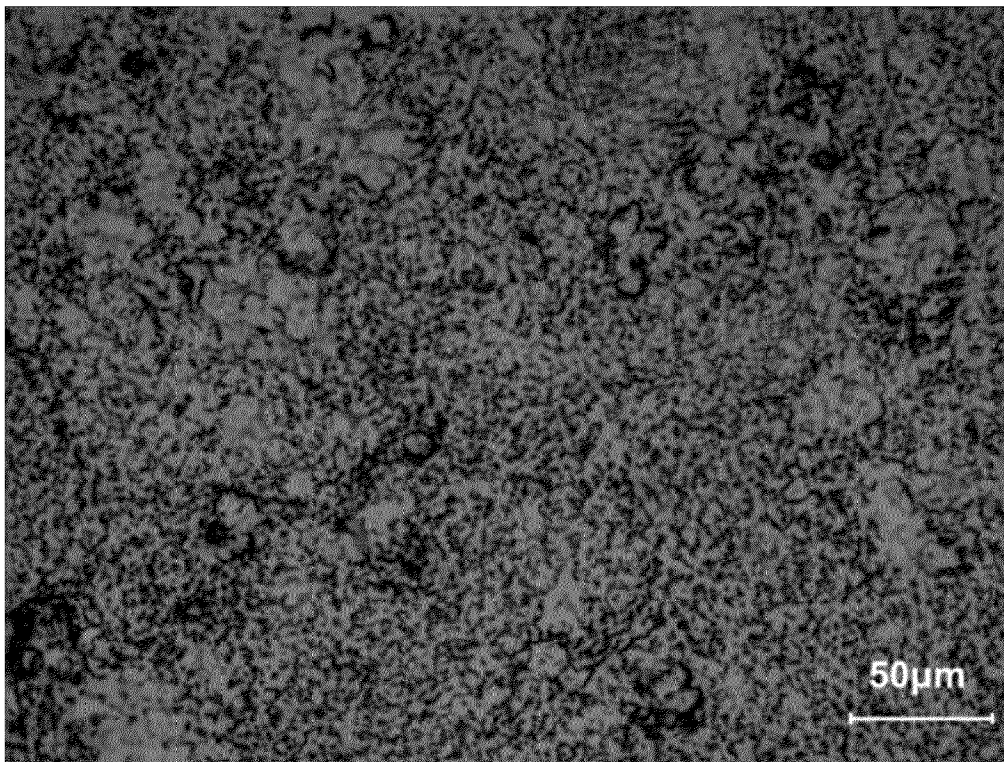
[도15]



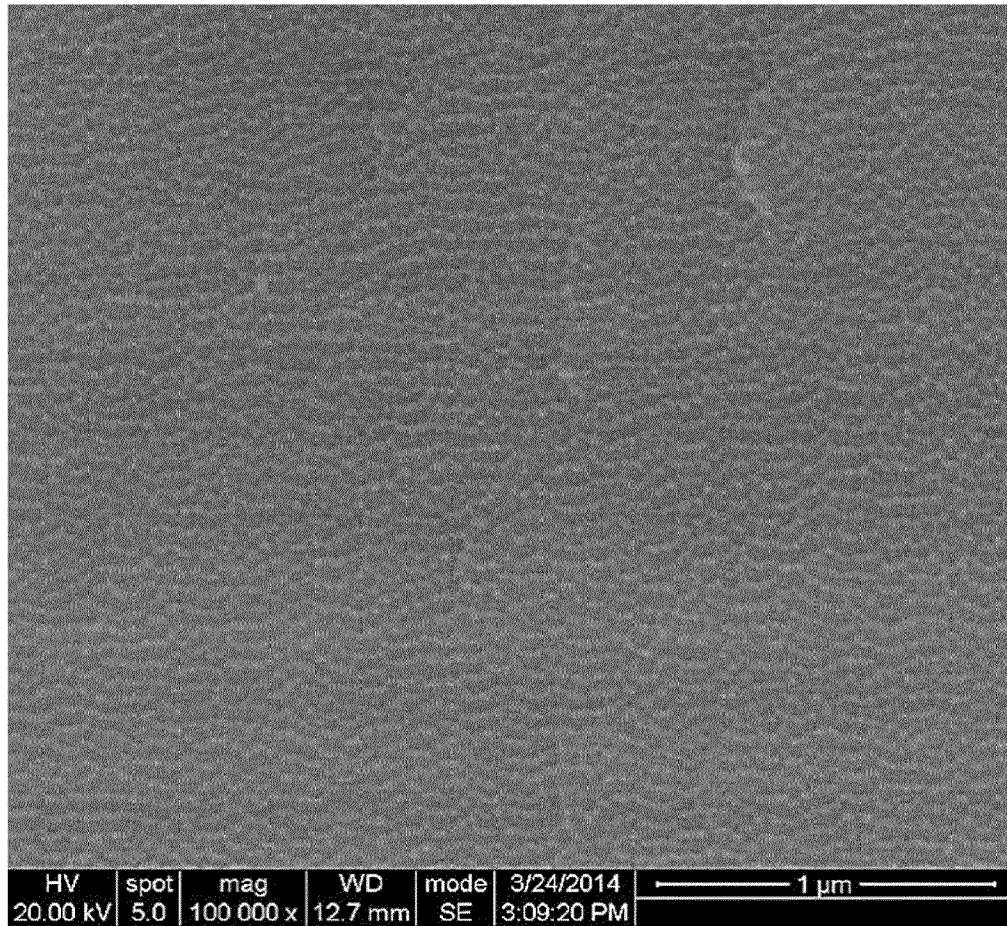
[도16]



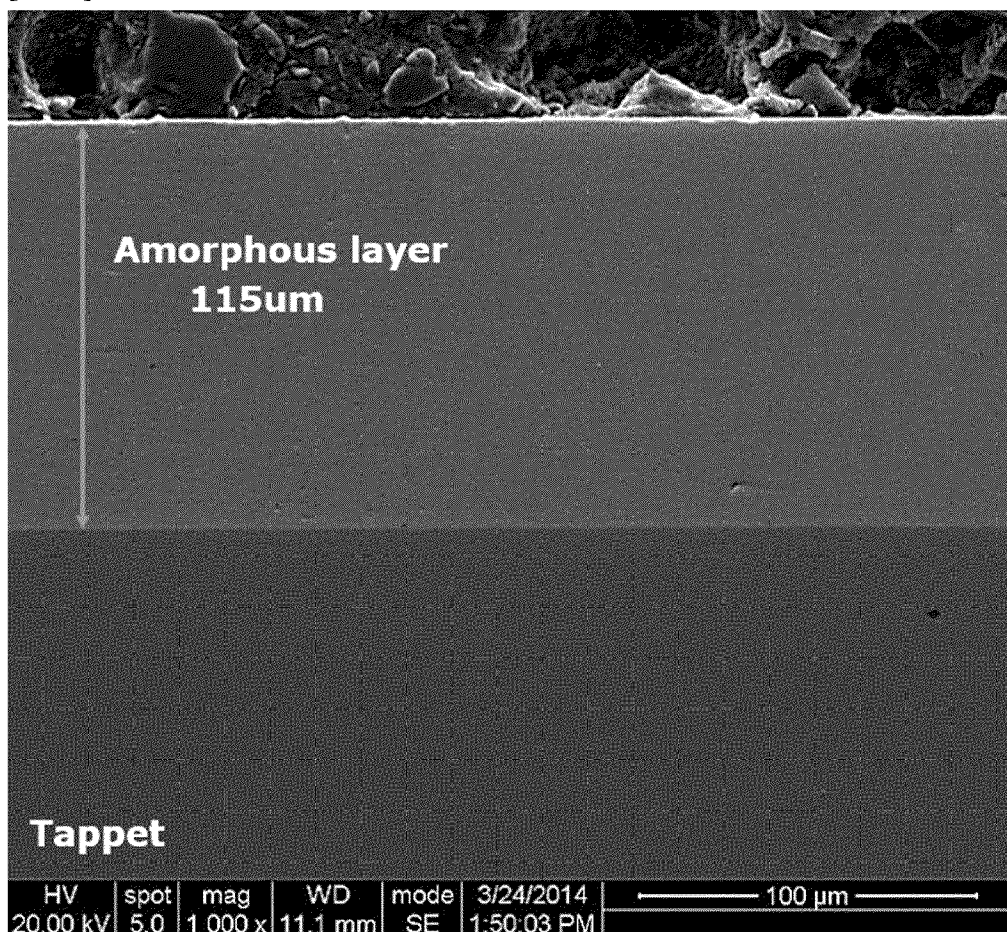
[도17]



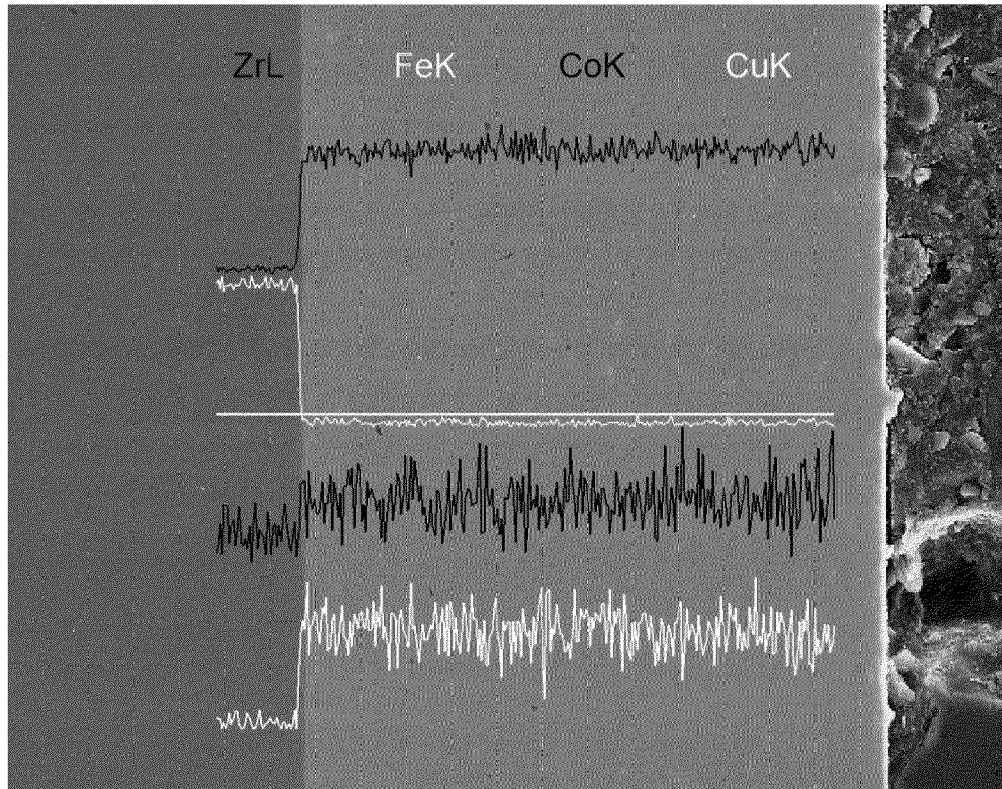
[도18]



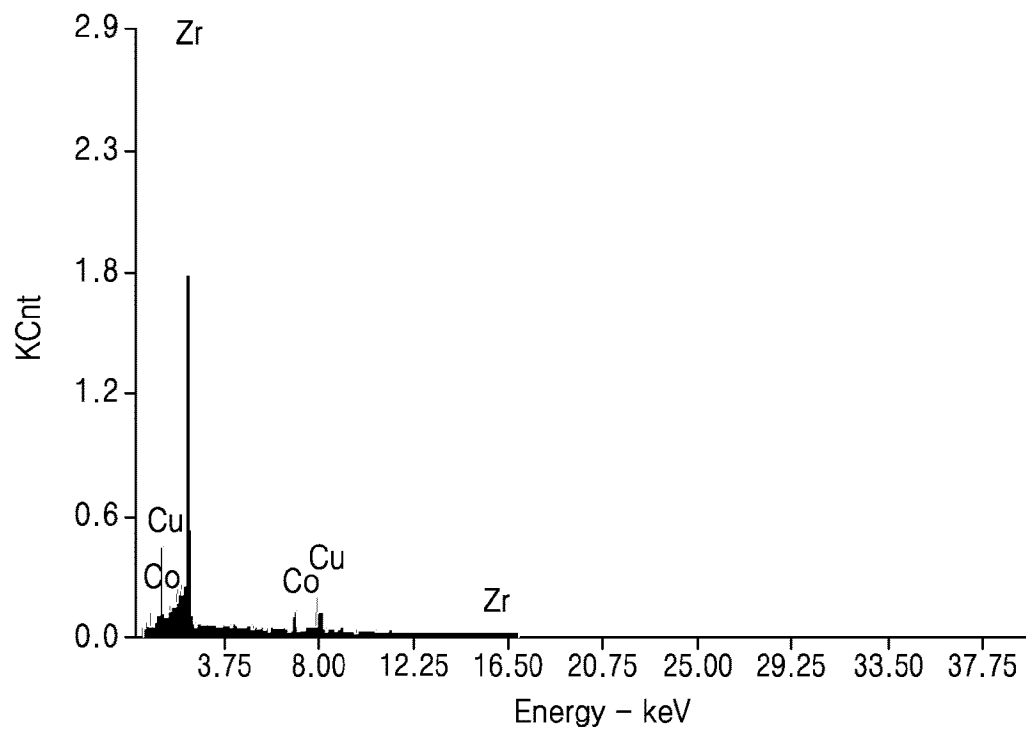
[도19]



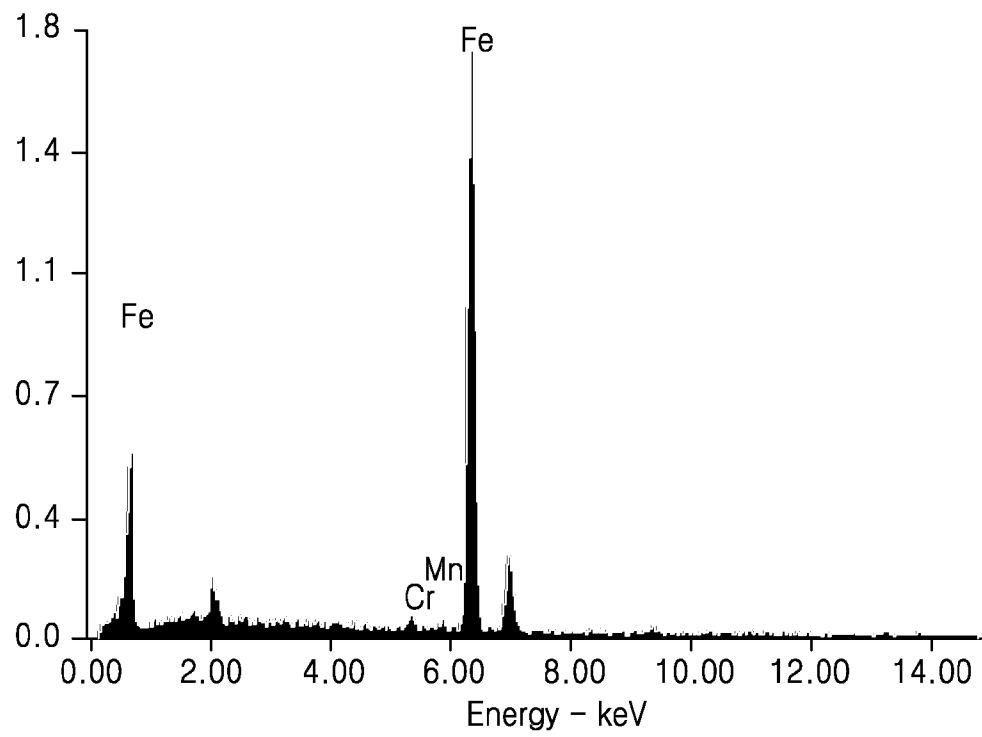
[도20]



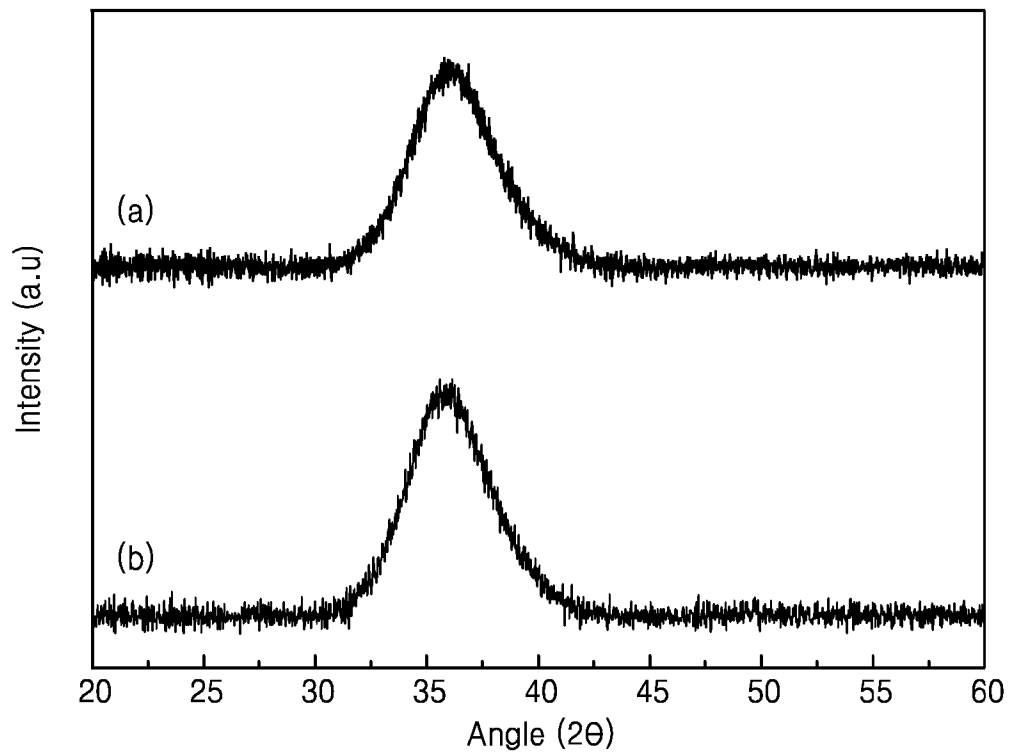
[도21]



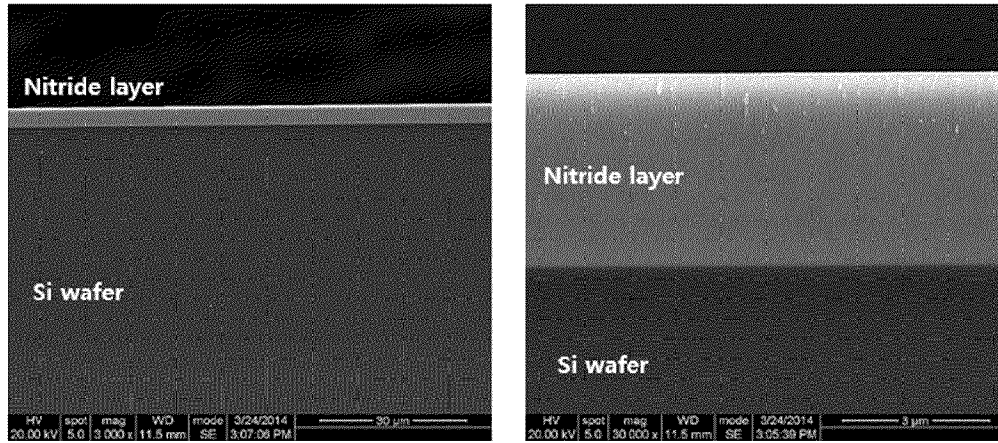
[도22]



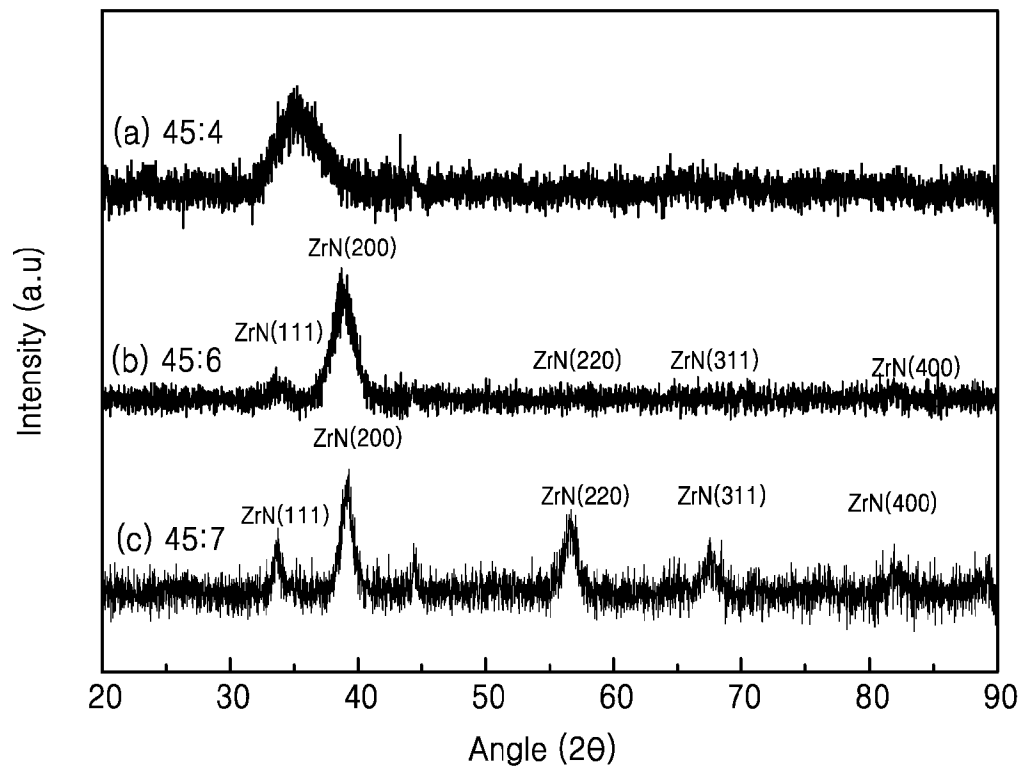
[도23]



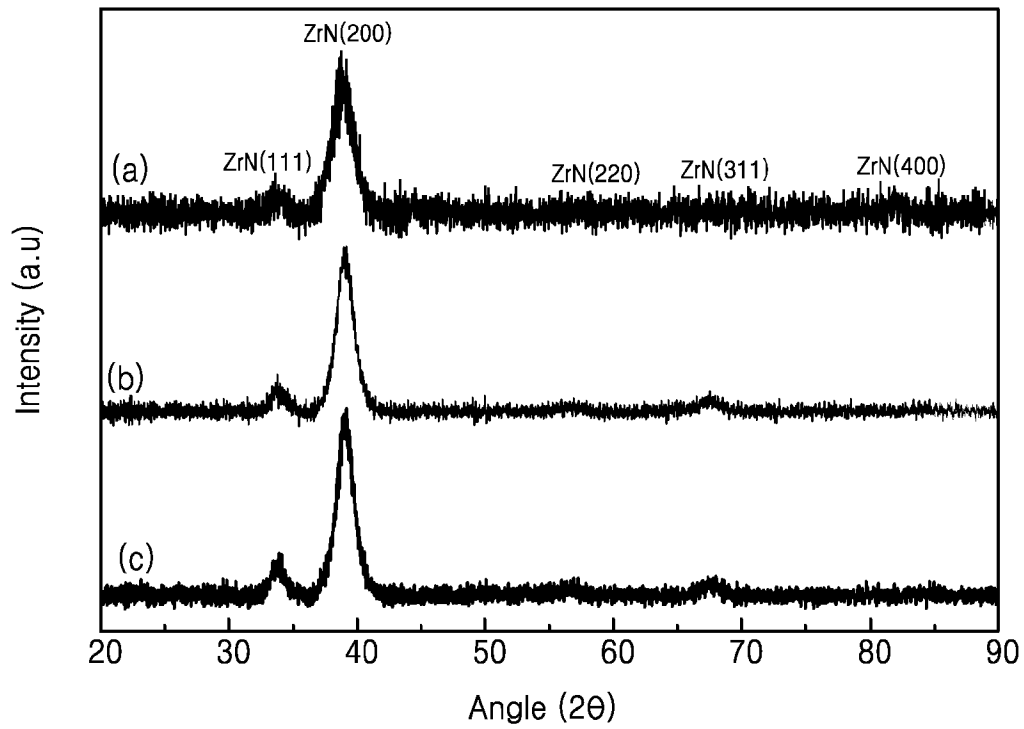
[도24]



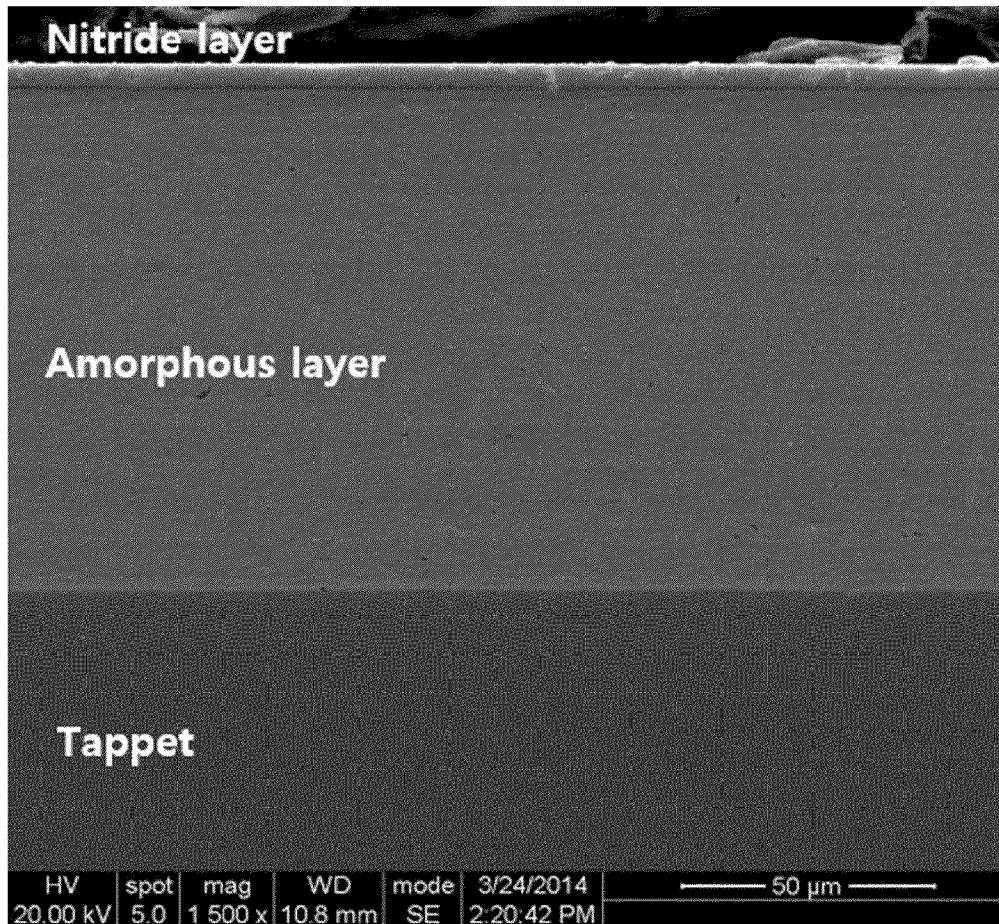
[도25]



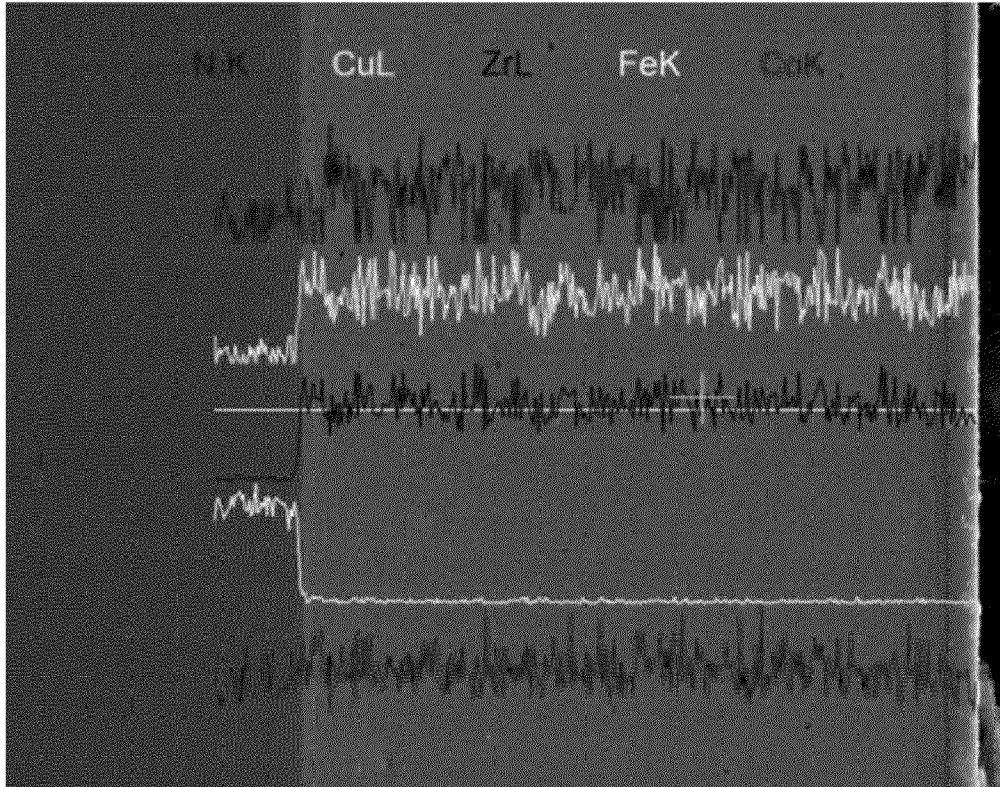
[도26]



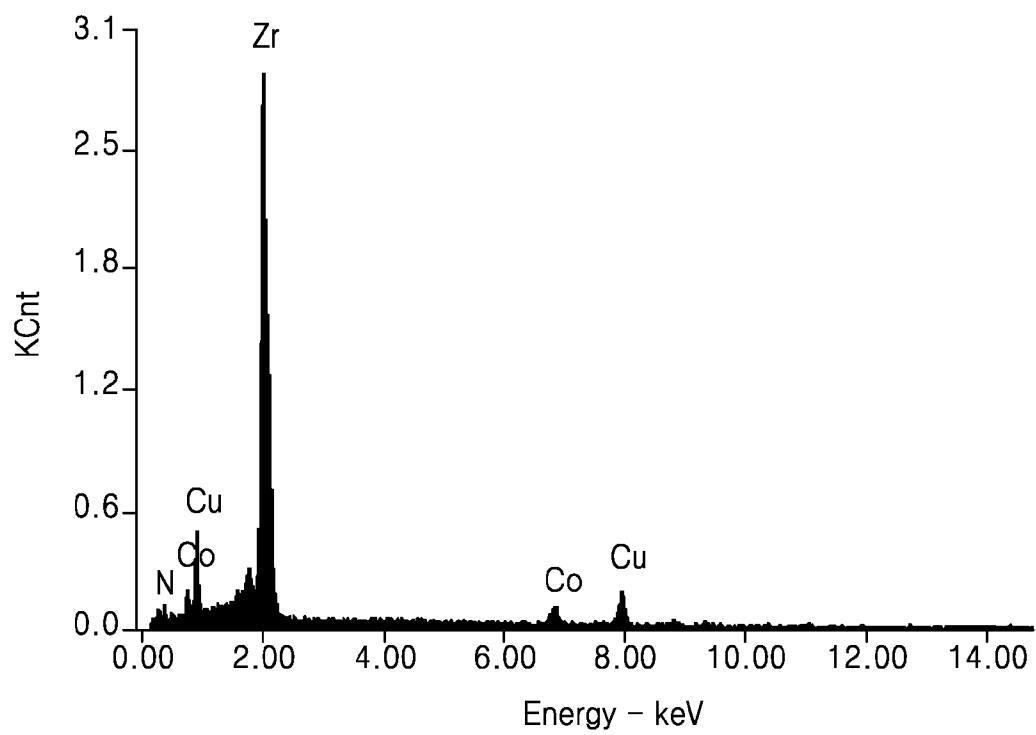
[도27]



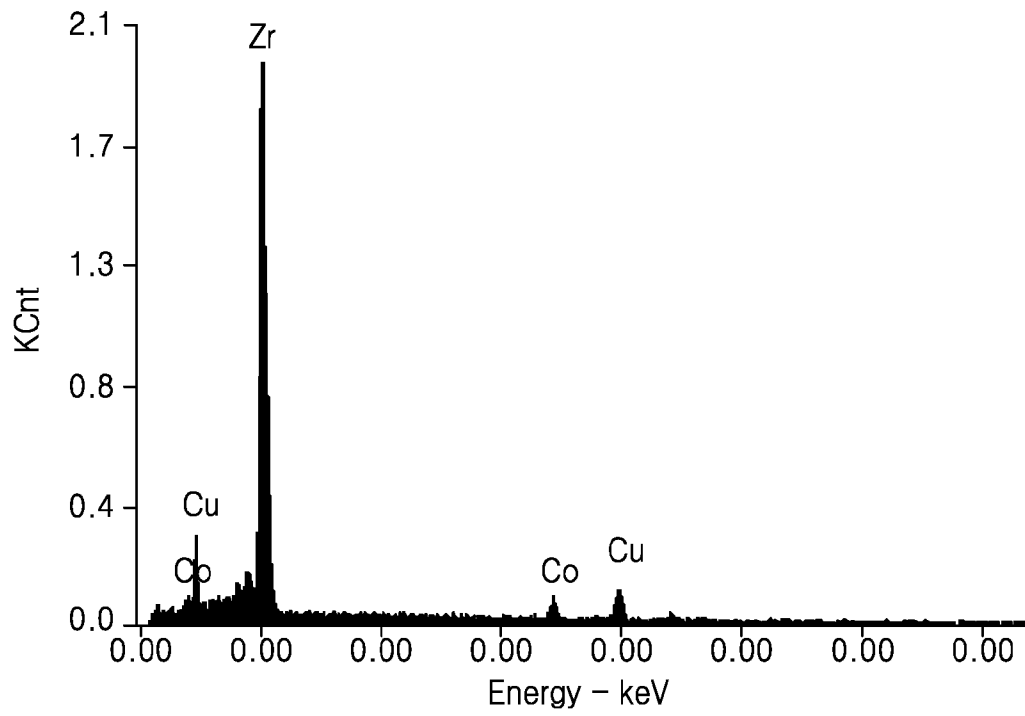
[도28]



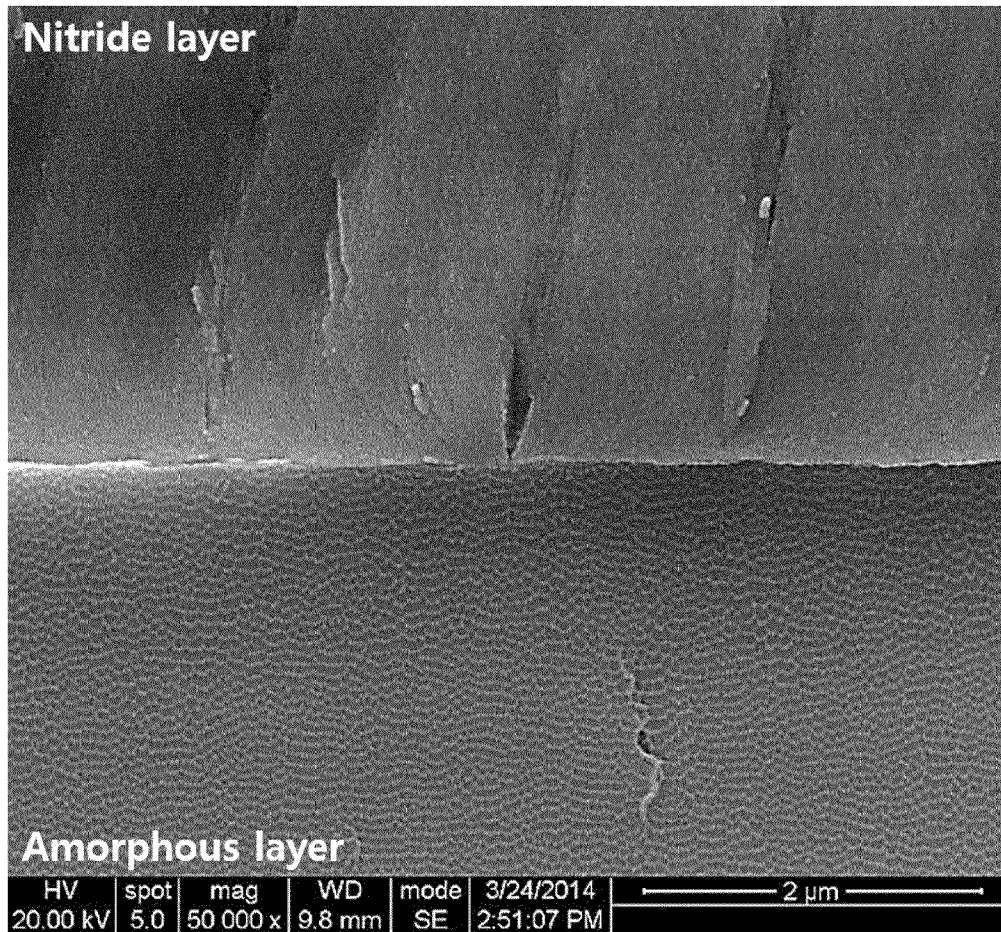
[도29]



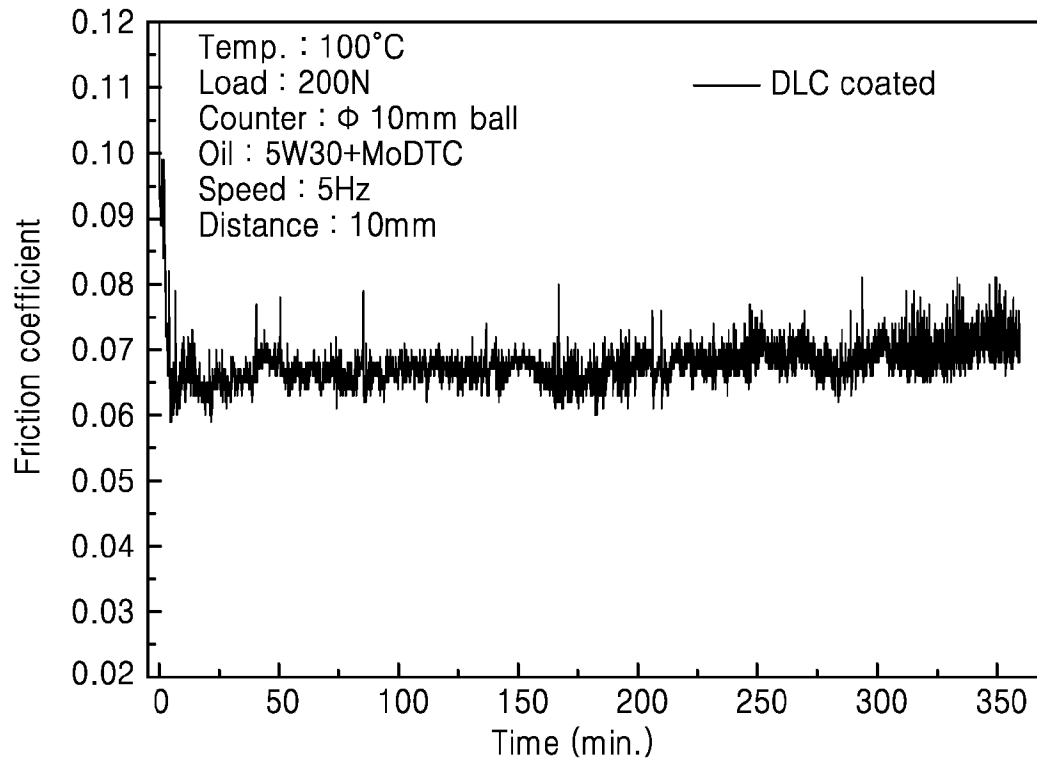
[도30]



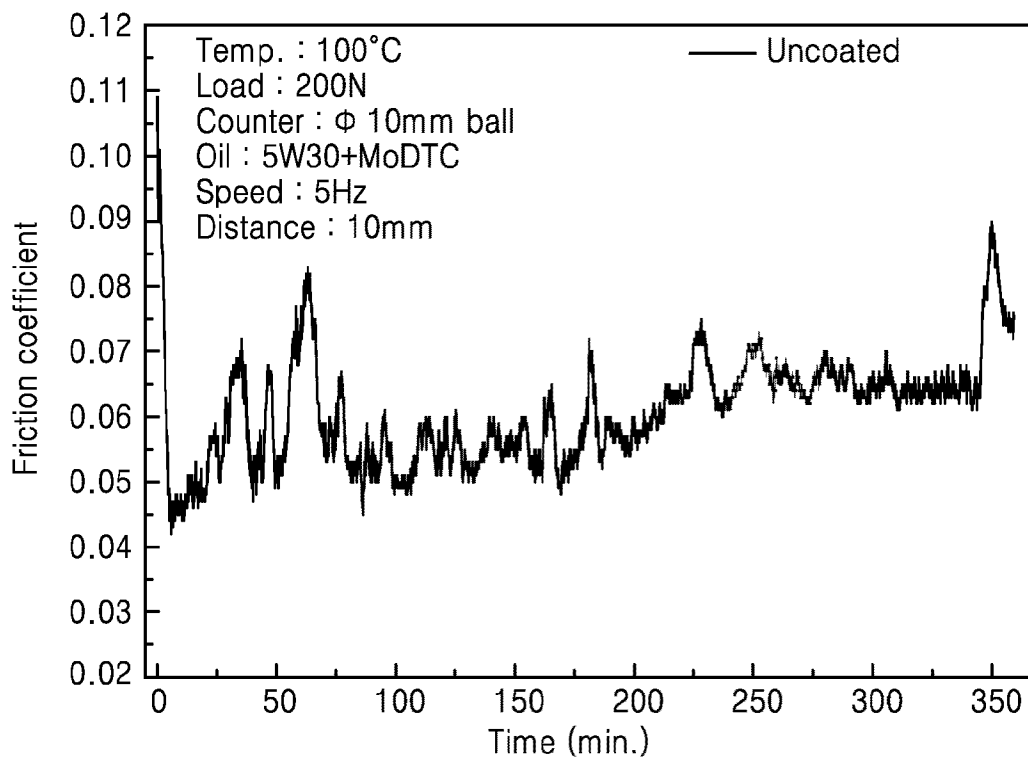
[도31]



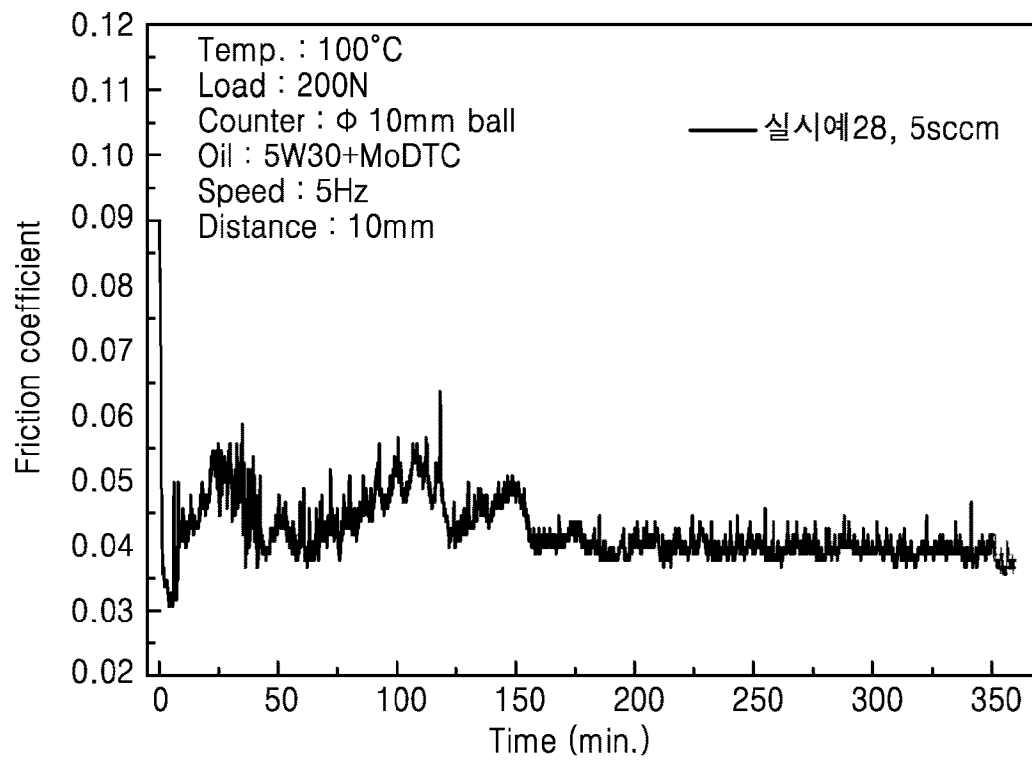
[도32a]



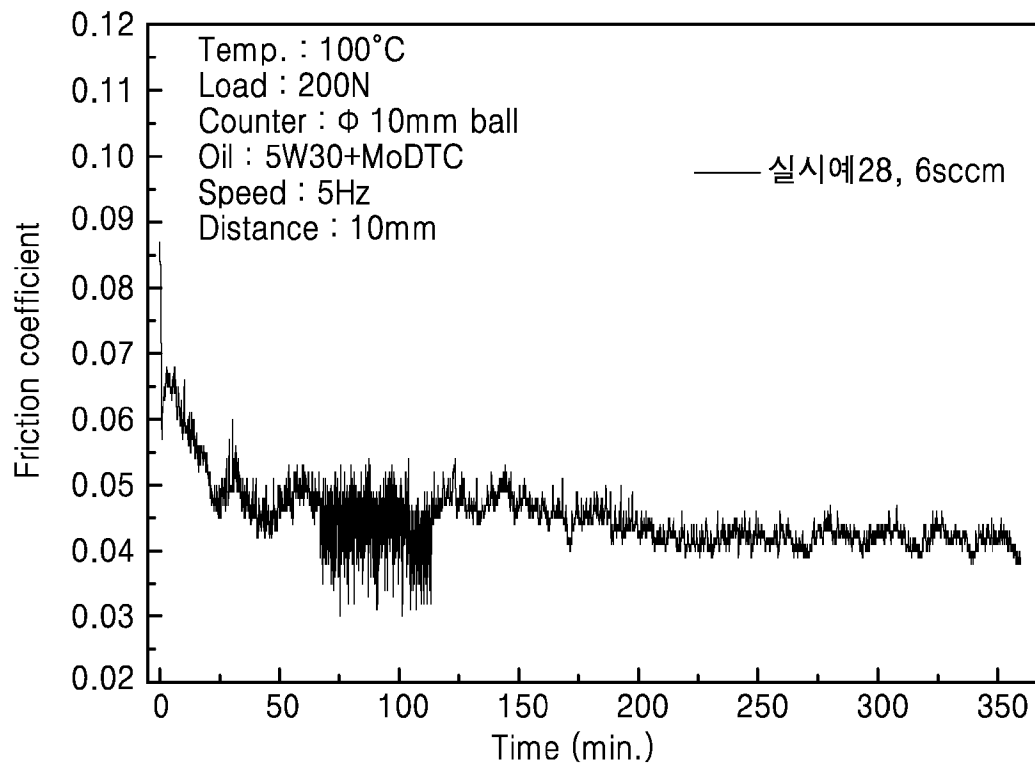
[도32b]



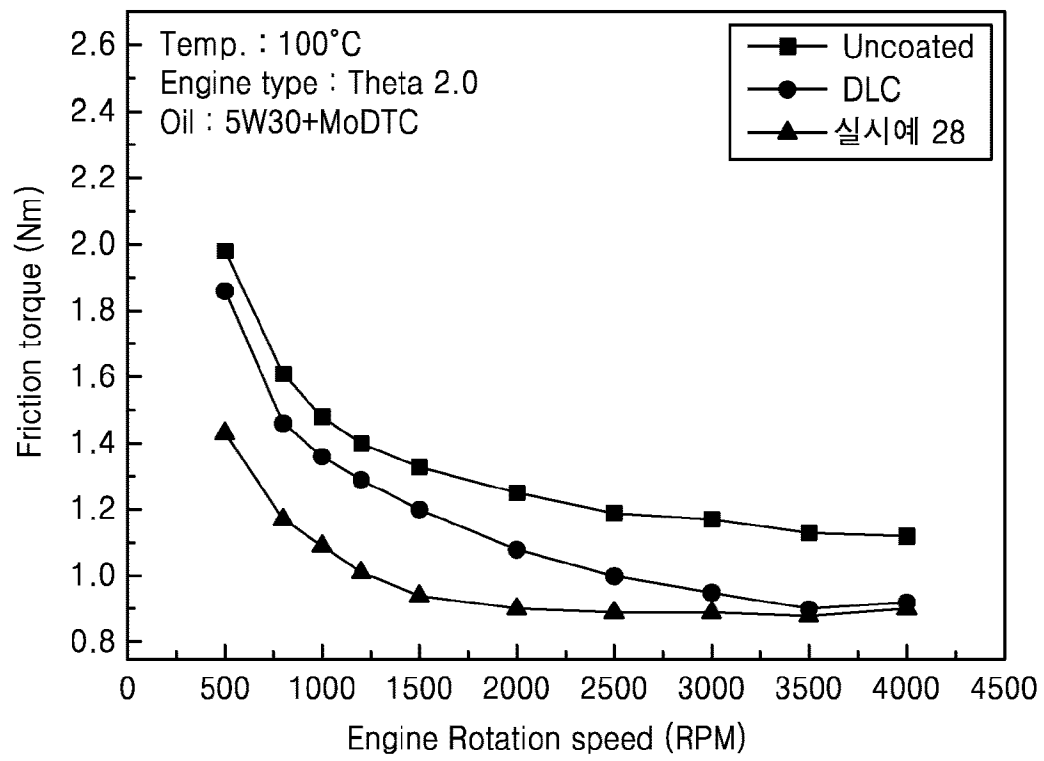
[도32c]



[도32d]



[도33]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011536**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C23C 14/34(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 14/34; C23C 14/06; B82B 1/00; H01L 21/20; H01L 29/786; B22F 9/04

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: nano structure film, amorphous thin film, nitrogen, alloy target, crystalline alloy, sputtering device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0135743 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 11 December 2013 See abstract, paragraphs [0059], [0089], [0090] and claim 1.	1-13
Y	KR 10-2011-0055473 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25 May 2011 See abstract, paragraphs [0046], [0083] and claims 1-4, 11.	1-13
A	JP 2011-066070 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 31 March 2011 See abstract and claims 1, 8, 12.	1-13
A	KR 10-2008-0019067 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 29 February 2008 See abstract and claims 1-3.	1-13
A	KR 10-0711833 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 02 May 2007 See abstract and claim 2.	1-13



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

16 MARCH 2016 (16.03.2016)

Date of mailing of the international search report

17 MARCH 2016 (17.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/011536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0135743 A	11/12/2013	KR 10-1493357 B1 KR 10-1504332 B1 WO 2014-175697 A1	16/02/2015 20/03/2015 30/10/2014
KR 10-2011-0055473 A	25/05/2011	JP 2013-511621 A KR 10-2011-0055399 A KR 10-2013-0006413 A US 2012-0247948 A1 WO 2011-062450 A2 WO 2011-062450 A3	04/04/2013 25/05/2011 16/01/2013 04/10/2012 26/05/2011 03/11/2011
JP 2011-066070 A	31/03/2011	NONE	
KR 10-2008-0019067 A	29/02/2008	EP 1903122 A1 EP 1903122 A4 JP 2007-045697 A JP 4061557 B2 US 2010-0108499 A1 WO 2007-007704 A1	26/03/2008 22/06/2011 22/02/2007 19/03/2008 06/05/2010 18/01/2007
KR 10-0711833 B1	02/05/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 14/34(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 14/34; C23C 14/06; B82B 1/00; H01L 21/20; H01L 29/786; B22F 9/04

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: 나노구조막, 비정질박막, 질소, 합금타겟, 결정질 합금, 스퍼터링 장치

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0135743 A (한국생산기술연구원) 2013.12.11 요약, 단락 [0059], [0089], [0090] 및 청구항 1 참조.	1-13
Y	KR 10-2011-0055473 A (한국생산기술연구원) 2011.05.25 요약, 단락 [0046], [0083] 및 청구항 1-4, 11 참조.	1-13
A	JP 2011-066070 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2011.03.31 요약 및 청구항 1, 8, 12 참조.	1-13
A	KR 10-2008-0019067 A (미쓰비시 마테리알 가부시카이가이샤) 2008.02.29 요약 및 청구항 1-3 참조.	1-13
A	KR 10-0711833 B1 (한국생산기술연구원) 2007.05.02 요약 및 청구항 2 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 03월 16일 (16.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 17일 (17.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0135743 A	2013/12/11	KR 10-1493357 B1 KR 10-1504332 B1 WO 2014-175697 A1	2015/02/16 2015/03/20 2014/10/30
KR 10-2011-0055473 A	2011/05/25	JP 2013-511621 A KR 10-2011-0055399 A KR 10-2013-0006413 A US 2012-0247948 A1 WO 2011-062450 A2 WO 2011-062450 A3	2013/04/04 2011/05/25 2013/01/16 2012/10/04 2011/05/26 2011/11/03
JP 2011-066070 A	2011/03/31	없음	
KR 10-2008-0019067 A	2008/02/29	EP 1903122 A1 EP 1903122 A4 JP 2007-045697 A JP 4061557 B2 US 2010-0108499 A1 WO 2007-007704 A1	2008/03/26 2011/06/22 2007/02/22 2008/03/19 2010/05/06 2007/01/18
KR 10-0711833 B1	2007/05/02	없음	