



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029918
(43) 공개일자 2025년03월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/00 (2018.01)
 - C23C 14/02 (2006.01) C23C 14/32 (2006.01)
 - C23C 14/48 (2006.01) C23C 14/54 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
 - C23C 14/0605 (2013.01)
 - C23C 14/0015 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7002701
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월06일
 - 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년01월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2023/068803
- (87) 국제공개번호 WO 2024/008903
 - 국제공개일자 2024년01월11일
- (30) 우선권주장
 - 10 2022 116 906.5 2022년07월06일 독일(DE)
- (71) 출원인
 - 외틀리콘 서피스 솔루션즈 아게, 페피콘
 - 스위스 8808 페피콘 쿠어슈트라세 120
- (72) 발명자
 - 케탄, 비살
 - 스위스 7320 자르간스 후르피르슈텐스트라세 22
 - 라이터, 안드레아스
 - 리히텐슈타인 9486 산발트 뮐레가세 47
- (74) 대리인
 - 특허법인 무한

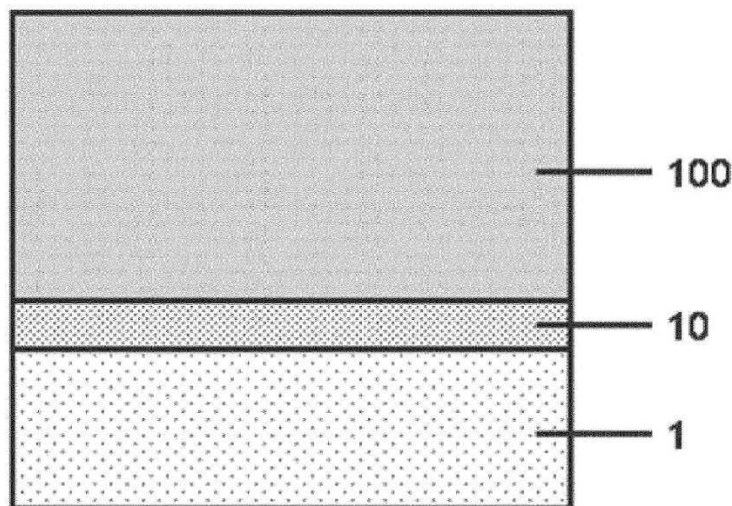
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **사면체 수소-비함유 비정질 탄소를 포함하는 금속 비함유 코팅**

(57) 요약

본 발명은, 코팅된 표면을 포함하는, 가공 공정 또는 성형 공정과 같은 제조 공정에 사용하기 위한 코팅된 기재, 바람직하게는 코팅된 도구로서, 상기 코팅된 표면은, 제1 소재(1)로 만들어진 기재 표면, 및 상기 기재 표면에 적용되는 코팅 시스템, 바람직하게는 아크-PVD(Physical vapor deposition)-증착된 코팅 시스템에 의하여 형성되며, 상기 코팅 시스템은, 비정질 탄소 박막(100)을 포함하고, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 탄소-탄소 결합 중 sp^3 결합 백분율의 점유율이 sp^2 결합 백분율의 점유율을 초과하는 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 박막인, 코팅된 기재에 관한 것이다. 본 발명은 더 나아가 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C23C 14/021 (2013.01)

C23C 14/024 (2013.01)

C23C 14/027 (2013.01)

C23C 14/325 (2013.01)

C23C 14/48 (2013.01)

C23C 14/541 (2013.01)

C23C 14/548 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

코팅된 표면을 포함하는, 가공 공정 또는 성형 공정과 같은 제조 공정에 사용하기 위한 코팅된 기재, 바람직하게는 코팅된 도구로서,

상기 코팅된 표면은,

제1 소재(1)로 만들어진 기재 표면, 및

상기 기재 표면에 적용되는 코팅 시스템, 바람직하게는 아크-PVD(Physical vapor deposition)-증착된 코팅 시스템에 의하여 형성되며,

상기 코팅 시스템은 비정질 탄소 박막(100)을 포함하고,

상기 비정질 탄소 박막(100)은, 탄소-탄소 결합 중 sp^3 결합 백분율의 점유율이 sp^2 결합 백분율의 점유율을 초과하는 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 박막이고,

상기 비정질 탄소 박막(100)은 상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 달라지도록 설계되고, 상기 비율은 상기 비정질 탄소 박막(100)의 하부에서 상부로 갈수록 증가하며, 예를 들어, 연속적 및/또는 단계적으로 증가하고, 상기 하부는 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기재에 가장 가까운 영역이고, 상기 상부는 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기재로부터 가장 먼 영역인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)은 적어도 두 개의 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 층들을 포함하는 다층 박막으로 형성되고,

상기 적어도 두 개의 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 층들은,

- 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기재에 가장 가까운 영역을 포함하는 하부 층(120), 및
- 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기재로부터 가장 먼 영역을 포함하는 상부 층(150)이고, 상기 상부 층(150)의 두께를 따른, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이, 상기 하부 층(120)의 두께를 따른 비율보다 높은 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 상부 층(150)은 상기 비정질 탄소 박막(100)의 최외각 층인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)은, 상기 기재 표면의 제1 소재(1) 및 상기 비정질 탄소 박막(100) 사이에 계면 층(10)이 형성되는 방식으로 상기 기재 표면 상에 증착되고,

상기 계면 층(10)은 탄소 주입된 소재로 이루어지며,
 상기 탄소 주입된 소재는 제1 소재와 그 안에 주입된 탄소를 형성되고,
 상기 계면 층(10)의 두께는 적어도 3 nm인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 5

제4항에 있어서,
 전이 층(30)은 상기 계면 층(10) 및 상기 비정질 탄소 박막(100) 사이에 증착되고,
 상기 전이 층(30)은 상기 계면 층(10) 및 상기 비정질 탄소 박막(100) 사이의 계면 전이를 향상시키는 탄소 층인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 전이 층(30)은 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 층인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 절대값으로 5.5 Gpa 이하, 바람직하게는 2.8 GPa 내지 5.5 GPa의 범위 내, 더 바람직하게는 3 GPa 내지 5 GPa인 범위 내인 값에 상응하는 낮은 잔류압축응력을 갖는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 평균 경도에 대한 평균 영률(Young's modulus)의 비율이 7 내지 13의 범위 내, 바람직하게는 8 내지 12의 범위 내인 적어도 일부, 예를 들면 층을 포함하고,
 상기 평균 경도 및 평균 영률은 표준 나노압입 기법(nanoindentation techniques)을 이용하여 GPa 단위로 측정된 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 하부 층(120)은 30 GPa 내지 50 GPa의 범위 내, 바람직하게는 30 GPa 내지 45 GPa의 범위 내인 경도를 갖고,
 상기 상부 층(150)은 50 GPa 초과 80 GPa 이하의 범위 내, 바람직하게는 55 GPa 내지 80 GPa의 범위 내, 또는 55 GPa 내지 75 GPa의 범위 내인 경도를 갖는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 10

제2항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하부 층(120)은 250 GPa 내지 350 GPa의 범위 내인 영률을 갖고,
상기 상부 층(150)은 500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내인 영률을 갖는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 11

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전이 층(30)은,

50 GPa 초과 80 GPa 이하의 범위 내, 바람직하게는 55 GPa 내지 80 GPa의 범위 내, 또는 55 GPa 내지 75 GPa의 범위 내인 경도, 및/또는

500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내인 영률을 갖는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)은 단일 색상이 아닌 복수의 색조를 나타내고, 예를 들어, 가시 광선의 존재 하에 인간의 눈에 무지개 색상 외관을 나타내는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)은 단일 색상을 나타내고, 예를 들어, 가시 광선의 존재 하에 인간의 눈에 검정 색 상 또는 회색 색상 외관을 나타내는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)은, 상기 비정질 탄소 박막(100) 전체의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 가장 높은 적어도 하나의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100) 전체의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 가장 높은 적어도 하나의 층은 상부 층(150)인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 16

제4항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 계면 층(10)의 두께는 3 nm 내지 200 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 3 nm 내지 100 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 3 nm 내지 50 nm의 범위 내이고, 및/또는

상기 전이 층(30)의 두께는 10 nm 내지 200 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 15 nm 내지 100 nm의 범위 내이며,

더 바람직하게는 15 nm 내지 70 nm의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 17

제4항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하부 층(120)의 두께는 30 nm 내지 2,000 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 30 nm 내지 500 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 50 nm 내지 300 nm의 범위 내이고, 및/또는

상기 상부 층(150)의 두께는 50 nm 내지 1,000 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 70 nm 내지 350 nm의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 평균 경도는 50 GPa 내지 80 GPa의 범위 내이고, 바람직하게는 50 GPa 내지 70 GPa의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 평균 영률은 500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내이고, 바람직하게는 600 GPa 내지 750 GPa의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막은, 볼 온 디스크 평가(ball on disk test)에 의해 측정된 마찰 계수가 0.05 내지 0.15의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 의한 코팅된 기재를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

제1 소재(1)로 만들어진 코팅될 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계; 및

PVD 공정을 사용하여 비정질 탄소 박막(100)을 증착하는 단계로서,

상기 PVD 공정은 하나 이상의 흑연 타겟의 캐소드 아크 증착(cathodic arc evaporation) 및 코팅될 상기 기재에 대한 음의 바이어스 전압(bias voltage)의 인가를 수반하고,

상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착이 시작될 때 가장 낮은 값을 갖고, 상기 비정질 탄소 박막의 증착이 끝날 때 가장 낮은 값을 갖도록 변하는 방식으로, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안 상기 바이어스 전압의 절대값이 변하며,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 공정이 시작될 때 인가된 상기 바이어스 전압의 절대값은, 상기 비정질 탄소 박막(100) 증착 공정이 끝날 때보다 낮은, PVD 공정을 사용하여 비정질 탄소 박막(100)을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안 인가되는 절대 바이어스 전압이 0 V 내지 200 V의 범위 내, 바람직하게는 10 V 내지 180 V의 범위 내, 더 바람직하게는 10 V 내지 150 V의 범위 내에서 변하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안, 하나 이상의 흑연 타겟에 50 A 내지 110 A의 범위 내의 아크 전류(arc current)가 인가되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안, 적어도 하부 층(120)이 먼저 증착된 다음 상부 층(150)이 증착되고, 상기 하부 층(120)의 증착 동안 사용된 바이어스 전압의 절대값이, 상기 상부 층(150)의 증착 동안 사용된 바이어스 전압의 절대값보다 낮으며,

바람직하게는 상기 하부 층(120)의 증착을 위해, 0 V 내지 50 V의 절대값의 범위 내의 음의 바이어스 전압, 및 50 A 내지 110 A의 범위 내의 아크 전류가 사용되고, 및/또는

상기 상부 층(150)의 증착을 위해, 50 V 내지 200 V, 바람직하게는 50 V 내지 180 V, 더 바람직하게는 50 V 내지 150 V의 절대값의 범위 내인 음의 바이어스 전압, 및 50 A 내지 110 A의 범위 내의 아크 전류가 사용되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은,

상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 이전에, 적어도 하나의 탄소 타겟으로부터 유래된 탄소 이온을 상기 제1 소재(1)에 충돌시킴으로써 계면 층(10)을 생성하고 - 바람직하게는 상기 적어도 하나의 탄소 타겟은 흑연 타겟임 -, 상기와 같은 방식으로 상기 계면 층(10)을 구성하는 탄소 주입된 소재를 형성하는 단계로서,

바람직하게는 상기 탄소 이온은, 바람직하게는 30 A 내지 50 A의 범위 내의 아크 전류를 인가하고, 바람직하게는 400 V 내지 1000 V의 범위 내의 바이어스 전압을 사용하는, 아크 증착 기법(arc evaporation techniques)을 수반하는 PVD 공정을 사용함으로써 생성되는 것인, 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 방법은,

상기 계면 층(10)의 증착 이후 및 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 이전에, PVD 공정을 사용함으로써 전이 층(30)을 생성하는 단계로서,

상기 PVD 공정은, 하나 이상의 흑연 타겟의 캐소드 아크 증착, 및 코팅될 상기 기재에 대한 음의 바이어스 전압의 인가를 수반하고, 상기 바이어스 전압의 절대값은 상기 전이 층(30)의 증착 동안 변하며,

바람직하게는 상기 전이 층(30) 증착 공정이 시작할 때 적용된 상기 바이어스 전압의 절대값은 상기 계면 층(10)의 형성에 사용된 것과 동일하고, 150 V 내지 200 V의 범위 내의 절대값까지 감소되는 것인, 단계;를 포함

하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 27

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소 박막(100)은,

70 °C 내지 180 °C의 범위 내, 바람직하게는 80 °C 내지 170 °C의 범위 내, 더 바람직하게는 100 °C 내지 140 °C의 범위 내인 공정 온도를 유지하면서 증착되는 것을 특징으로 하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 강화된 인성을 갖는 사면체 수소-비함유 비정질 탄소 박막을 포함하는 금속 비함유 코팅으로 코팅된 기재, 특히 코팅된 도구에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Ohtani 등은 EP 1266979 B1에서 기저 재료의 구성요소와 비정질 탄소 박막의 두께를 특정함으로써 비정질 탄소 코팅된 도구를 제조하는 방법을 제안하였다. EP 1266979 B1에서 제시된 비정질 탄소 코팅된 도구를 제작하는 방법은 WC 기반 초경합금의 기저 재료를 진공 용기 내에서 지지하고, 기저 재료에 0 또는 음의 직류 바이어스를 인가하며, 원료 소재인 흑연을 기화시켜 비정질 탄소 박막을 형성하는 단계들을 포함한다. 절삭 날에서 상기 비정질 탄소 박막의 최대 두께는 0.05 μm에서 0.8 μm로 제어된다. 상기 비정질 탄소 박막이 수소 함량을 원자비로 5% 이하로 포함하도록, 수소가 부재한 환경 하에 물리적 기상 증착(physical vapor deposition)에 의하여 상기 비정질 탄소 박막을 형성하기 위하여 흑연을 원료 소재로 사용하는 것이 제안되었다. 더 나아가, 특히 캐소드 아크 이온 도금 방법(cathode arc ion plating method)과 50 °C에서 350 °C 사이의 온도 사용이 제안되었다.

[0003] 게다가, Ohtani 등은 비정질 탄소 박막의 표면 거칠기를 개선하기 위하여, 예를 들어, 낮은 에너지로 박막을 성장시키거나 자기장에 의한 필터를 사용함으로써, 흑연 재료로부터의 입자가 산란하는 것을 방지하기 위한 적절한 방법을 사용할 것을 제안하였다. 제안된 거칠기(Ra)는 0.002 μm 내지 0.05 μm이다. 제안된 Knoop 경도는 20 GPa 내지 50 GPa이다. 비정질 탄소 박막은 가시 광선 영역에서 투명하며 간섭색을 나타내고, 코팅된 박막의 색상은 단일 색상이 아닌 복수의 색조에 상응하는 무지개 색상일 수 있다. 코팅된 도구는 비정질 탄소 박막의 접착력을 향상시키기 위해 기저 재료와 비정질 탄소 박막 사이에 중간층(interlayer)이 제공되며, 이때 중간층에는, 주기율표의 IVa족, Va족, VIa족 및 IIIb족 원소, 그리고 주기율표의 IVb족 중 탄소를 제외한 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, 또는 이들 원소들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소의 탄화물(carbide)이 사용될 수 있고, 특히, 중간층이 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, 또는 이들 원소들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소의 탄화물(carbide)을 포함하고, 상기 중간층의 두께가 0.5 nm 내지 10 nm일 것이 제안되었다.

[0004] Becker 등은 WO 2021/019084 A1에서, 기재에 가까운 곳 및 코팅의 바깥 표면에서 더 낮은 경도를 가지며, 이 두 영역 사이에서 더 높은 경도를 갖는 수소-비함유 비정질 탄소 코팅을 제조하는 방법을 제안하였다. 이러한 원하는 코팅 전이를 얻기 위하여, Becker 등은 바이어스 전압과 기재 온도를 제어하고, 수소-비함유 비정질 탄소 코팅의 증착을 위해 25 A 내지 35 A 범위 내의 낮은 타겟 전류를 인가하는, 캐소드 아크 증착 기술을 사용할 것을 제안하였다. 또한, Becker 등은 기재와 수소-비함유 비정질 탄소 코팅 간의 접착력을 향상시키기 위하여, 금속 층을 접착 층으로 증착할 것을 제안하였다. 이러한 코팅 솔루션은 자동차 분야에 사용되는 부품에는 매우 적합하지만, 절단이나 성형 분야에 사용되는 도구들에는 적합하지 않다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 주 목적은, 수소-비함유 사면체 비정질 탄소 코팅의 특성과 유사한 마찰 특성을 나타내면서도, 바람

직하게는 종래 기술에 비하여 더 높은 인성을 나타내는 코팅된 기재, 특히 코팅된 도구를 제공하는 것이며, 특히 기재의 경도와 무관하게 절단 또는 성형 분야에 사용되는 도구에 대해 향상된 성능 및 증가된 수명을 얻기 위하여(즉, 코팅된 도구의 경우 증가된 도구 성능 및 증가된 수명을 얻기 위하여) 코팅된 기재, 특히 코팅된 도구를 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1은, 기재(1), 금속 접착 층(20) 및 비정질 탄소 박막(100)을 포함하는 종래 기술에 따른 코팅된 기재의 도안을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 기재(1), 계면 층(10) 및 비정질 탄소 박막(100)을 포함하는 본 발명에 따른 코팅된 기재의 도안을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 비정질 탄소 박막(100)이 하부 층(120)보다 더 많은 양의 sp^3 결합을 포함하는 상부 층(150)을 포함하는, 본 발명에 따른 코팅된 기재의 바람직한 실시양태의 도안을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 4a는, 계면 층(10) 및 전이 층(30)이 기재 표면(1) 및 비정질 탄소 박막(100) 사이에 증착되고, 상기 비정질 탄소 박막(100)이 하부 층(120) 및 상부 층(150)을 포함하는, 본 발명에 따라 코팅이 다층 구조를 갖는 코팅된 기재의 보다 바람직한 실시양태의 도안을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 4b는, 도 4a에 개략적으로 나타난 바와 같이, 다층 구조를 갖는 본 발명에 따른 코팅된 기재의 단면을 나타내는 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는, 종래 기술에 따른 코팅된 기재의 표면(도 5a) 및 본 발명에 따른 코팅된 기재의 코팅된 표면(도 5b) 사이의 표면 품질 차이를 나타내는 SEM 표면 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은, 종래 기술에 따른 코팅된 기재 및 본 발명에 따른 코팅된 기재의 코팅 접착력 시험 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 상기 코팅 접착력은 나노 스크래치 시험(Nano Scratch Test)과 동일한 조건으로 시험되었다. 상기 시험은 0.3 N의 초기 하중으로 수행되었으며, 스크래치 속도는 5 mm/s였다.

도 7 및 8은, 100Cr6 강철(100Cr6 Steel) 및 WC:Co 기재 상에 있는 이 특허에서 청구된 코팅의 이차 이온 질량 분석(Secondary ion mass spectrometry, SIMS) 결과를 나타낸 것이다. 금속 크롬을 사용한 코팅 챔버의 컨디셔닝으로 인하여 미량의 Cr(1 at.% 미만) 불순물이 검출되었다. 도 7은, 구체적으로 100Cr6 강철 기재 상에 있는 본 발명의 금속 비함유 사면체 비정질 탄소(tetrahedral amorphous carbon, ta-C) 코팅 박막의 SIMS 깊이 프로파일(depth profile)을 나타낸 것이고, 도 8은, 구체적으로 WC:Co(초경합금) 기재 상에 증착된 ta-C 코팅 박막을 갖는 동일한 본 발명의 금속 비함유 코팅의 SIMS 깊이 프로파일을 나타낸 것이다.

도 9는, 본 발명에 따른 ta-C 코팅을 갖는 금속 비함유 코팅으로 갖 증착된 상태의 SEM 단면을 나타낸 것이다.

도 10은, Micro-Epsilon 코팅 내부응력 측정으로 측정된, 계면 층(10), 전이 층(30), 그리고 하부 층(120) 및 상부 층(150)을 포함하는 비정질 탄소 박막(100)을 포함하는, 세 가지의 서로 다른 발명된 코팅들의 코팅 잔류 응력을 나타낸 것이다.

도 10에 나타난 잔류응력 값(모든 경우들에 대하여 잔류압축응력 값)은 세 개의 서로 다른 발명된 코팅들로부터 얻은 것이나, 세 코팅들은 모두 도 4a에 나타난 바와 같이 다층 구조를 가지면서, 전체 코팅의 두께가 600 nm이다. 세 가지 본 발명의 코팅 변형예들의 잔류압축응력은 각각 -4.2 GPa였고, 이는 본 발명의 구조를 갖지 않는 종래 기술의 비교 코팅들의 잔류압축응력과 비교하여 상당히 낮다. 예를 들어, 도 1에 나타난 구조를 갖고 전체 코팅 두께가 400 nm인, 종래 기술의 코팅의 잔류압축응력은 -6.128 Gpa였으며, 이는 도 10에 응력 측정값이 나타난 본 발명의 변형예들과 비교했을 때 매우 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명은 코팅 솔루션, 특히 제1 측면으로서 코팅된 기재 및 제2 측면으로서 발명된 코팅된 기재를 제조하는 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명에 따른 코팅된 기재의 주요 실시양태는, 코팅된 표면을 포함하는, 가공 공정 또는 성형 공정과 같은 제조 공정에 사용하기 위한 청구항 제1항에 기재된 코팅된 기재, 바람직하게는 코팅된 도구에 관한 것으로, 상기 코팅된 표면은, 제1 소재(1)로 만들어진 기재 표면, 및 상기 기재 표면에 적용되는 코팅 시스템, 바람직하게는

아크-PVD-증착된 코팅 시스템(PVD = 물리적 기상 증착)에 의하여 형성되며, 상기 코팅계는 비정질 탄소 박막을 포함하고, 상기 비정질 탄소 박막은, 탄소-탄소 결합 중 sp^3 결합 백분율의 점유율이 sp^2 결합 백분율의 점유율을 초과하는 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 박막인, 코팅된 기체가 제공된다.

- [0009] 본 발명에 따르면, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 바람직하게는 상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 달라지도록 설계되고, 상기 비율은, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 하부에서 상부로 갈수록 증가하며, 예를 들어, 연속적 및/또는 단계적으로 증가하고, 이때 상기 하부는, 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기체에 가장 가까운 영역이고, 상기 상부는, 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기체로부터 가장 먼 영역이다.
- [0010] 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 적어도 두 개의 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 층들을 포함하는 다층 박막으로 형성되고, 상기 적어도 두 개의 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 층들은,
 - [0011] - 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기체에 가장 가까운 영역을 포함하는 하부 층(120); 및
 - [0012] - 상기 비정질 탄소 박막(100)에서 상기 기체로부터 가장 먼 영역을 포함하는 상부 층(150);이고, 이때 상기 상부 층(150)의 두께를 따른 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율은, 상기 하부 층(120)의 두께를 따른 비율보다 높다.
- [0013] 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 상부 층(150)은, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 최외각 층이다. 이는 특히 이러한 방식으로 코팅된 도구가 절단 또는 성형 분야에 사용되었을 때, 매우 높은 도구 성능을 달성할 수 있도록 해준다.
- [0014] 기체에 대한 비정질 탄소 박막(100)의 접착력을 향상시키기 위하여, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 상기 기체 표면의 제1 소재(1)와 상기 비정질 탄소 박막(100) 사이에 계면 층(10)이 형성되는 방식으로 상기 기체 표면에 증착되고, 이때 상기 계면 층(10)은 탄소 주입된 소재로 이루어지며, 상기 탄소 주입된 소재는 제1 소재와 그 안에 주입된 탄소를 형성되고, 상기 계면 층(10)의 두께는, 적어도 3 nm이다.
- [0015] 기체에 대한 비정질 탄소 박막(100)의 접착력을 더욱 향상시키기 위하여, 상기 계면 층(10)과 상기 비정질 탄소 박막(100) 사이에 전이 층(30)이 증착되며, 상기 전이 층(30)은, 상기 계면 층(10)과 상기 비정질 탄소 박막(100) 사이의 계면 전이를 향상시키는 탄소 층이다.
- [0016] 바람직하게는, 상기 전이 층(30)은 사면체 수소-비함유(hydrogen-free) 비정질 탄소 층이다.
- [0017] 본 발명의 매우 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 절대값으로 5.5 GPa 이하, 바람직하게는 2.8 GPa 내지 5.5 GPa의 범위 내, 더 바람직하게는 3 GPa 내지 5 GPa의 범위 내인 값에 상응하는, 낮은 잔류압축응력(residual compressive stress)을 갖는다(상기 값들은 특히 알려진 Micro-Epsilon 코팅 내부응력 측정을 사용하여 측정됨).
- [0018] 또한, 상기 비정질 탄소 박막(100)은 바람직하게는, 평균 경도에 대한 평균 영률(Young's modulus)의 비율이 7 내지 13의 범위 내, 바람직하게는 8 내지 12의 범위 내에 있는 적어도 일부, 예를 들면, 층을 포함하며, 이때 상기 평균 경도 및 평균 영률은, 표준 나노압입 기법(nanoindentation techniques)을 이용하여 GPa 단위로 측정된다.
- [0019] 바람직하게는, 상기 하부 층(120)은, 30 GPa 내지 50 GPa의 범위 내, 바람직하게는 30 GPa 내지 45 GPa의 범위 내인 경도를 갖고, 상기 상부 층(150)은 바람직하게는, 50 GPa 초과 80 GPa 이하의 범위 내, 더 바람직하게는 55 GPa 내지 80 GPa의 범위 내, 특히 55 GPa 내지 75 GPa의 범위 내인 경도를 갖는다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 하부 층(120)은, 250 GPa 내지 350 GPa의 범위 내인 영률을 갖고, 상기 상부 층(150)은, 500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내인 영률을 갖는다.
- [0021] 바람직하게는, 상기 전이 층(30)은, 50 GPa 초과 80 GPa 이하의 범위 내, 바람직하게는 55 GPa 내지 80 GPa의 범위 내, 또는 55 GPa 내지 75 GPa의 범위 내인 경도 및/또는 500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내인 영률을 갖는다.
- [0022] 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 그 용도에 따라 특정 색상 또는 색상들의 조합을 갖도록 제조될 수 있다.

- [0023] 따라서, 어떠한 경우들에 있어서, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 단일 색상이 아닌 복수의 색조를 나타내도록 제조되고, 예를 들어, 가시 광선의 존재 하에 인간의 눈에 무지개 색상 외관을 나타내도록 제조되며; 다른 경우들에 있어서, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 단일 색상을 나타내도록 제조되고, 예를 들어, 가시 광선의 존재 하에 인간의 눈에 검정 색상 또는 회색 색상 외관을 나타내도록 제조된다.
- [0024] 본 발명의 보다 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 상기 비정질 탄소 박막(100) 전체의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 가장 높은 적어도 하나의 층을 포함하고, 바람직하게는, 예를 들어, 최대의 절단 성능 또는 성형 성능을 얻기 위하여, 상기 비정질 탄소 박막(100) 전체의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 가장 높은 적어도 하나의 층은 상부 층(150)이다.
- [0025] 바람직하게는, 원하는 성능을 얻기 위하여,
- [0026] · 상기 계면 층(10)의 두께는, 3 nm 내지 200 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 3 nm 내지 100 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 3 nm 내지 50 nm의 범위 내이고, 및/또는
- [0027] · 상기 전이 층(30)의 두께는, 10 nm 내지 200 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 15 nm 내지 100 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 15 nm 내지 70 nm의 범위 내이다.
- [0028] 마찬가지로, 또한 바람직하게는,
- [0029] · 상기 하부 층(120)의 두께는, 30 nm 내지 2,000 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 30 nm 내지 500 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 50 nm 내지 300 nm의 범위 내이고, 및/또는
- [0030] · 상기 상부 층(150)의 두께는, 50 nm 내지 1,000 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm의 범위 내이며, 더 바람직하게는 70 nm 내지 350 nm의 범위 내이다.
- [0031] 바람직하게는, 주요한 내마모성(wear resistance) 및 인성(toughness)을 얻기 위하여,
- [0032] · 상기 비정질 탄소 박막(100)의 평균 경도는, 50 GPa 내지 80 GPa의 범위 내이고, 바람직하게는 50 GPa 내지 70 GPa의 범위 내이고, 및/또는
- [0033] · 상기 비정질 탄소 박막(100)의 평균 영률은, 500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내이고, 바람직하게는 600 GPa 내지 750 GPa의 범위이다.
- [0034] 본 발명에 따른 상기 비정질 탄소 박막은, 바람직하게는 볼 온 디스크 평가(ball on disk test)에 의해 측정된 마찰 계수가 0.05 내지 0.15의 범위 내에 있다.
- [0035] 본 발명은 상기에 기재된 실시양태를 분리된 형태로만 기술한 것이 아니라, 이들의 모든 가능한 조합들도 포함한다.
- [0036] 상기 실시양태들 중 어느 것 및 이들의 조합에 따라 코팅된 기재를 제조하는 바람직한 방법은 하기의 공정 단계들을 포함한다:
- [0037] - 제1 소재(1)로 만들어진 코팅될 표면을 갖는 기재를 제공하는 단계, 및
- [0038] - PVD 공정을 사용하여 비정질 탄소 박막(100)을 증착하는 단계로서, 상기 PVD 공정은, 하나 이상의 흑연 타겟의 캐소드 아크 증착(cathodic arc evaporation) 및 코팅될 상기 기재에 대한 음의 바이어스 전압(bias voltage)의 인가를 수반하고, 상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착이 시작될 때 가장 낮은 값을 갖고, 상기 비정질 탄소 박막의 증착이 끝날 때 가장 낮은 값을 갖도록 변하는 방식으로, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안 상기 바이어스 전압의 절대값이 변하며, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 공정이 시작될 때 인가된 상기 바이어스 전압의 절대값은, 상기 비정질 탄소 박막(100) 증착 공정이 끝날 때보다 낮은, 단계.
- [0039] 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안 인가되는 절대 바이어스 전압은 바람직하게는 0 V 내지 200 V의 범위 내, 더 바람직하게는 10 V 내지 180 V의 범위 내, 더더욱 바람직하게는 10 V 내지 150 V의 범위 내에서 변하도록 선택된다.

- [0040] 비정질 탄소 박막(100) 내에 서로 다른 층의 증착을 위하여, 발명자들은 동일한 층을 따라 동일하게 정의된 특성을 갖는 각 다른 층들의 증착을 위해 가능한 한 일정한 바이어스 전압 값을 유지할 것을 권장한다.
- [0041] 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안, 하나 이상의 흑연 타겟에 인가되는 절대 아크 전류(arc current)는, 바람직하게는 50 A 내지 110 A의 범위 내의 값이 되도록 선택된다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 동안, 최소한 먼저 하부 층(120)이 증착된 다음 상부 층(150)이 증착되고, 상기 하부 층(120)의 증착 동안 사용된 바이어스 전압의 절대값은, 상기 상부 층(150)의 증착 동안 사용된 바이어스 전압의 절대값보다 낮다.
- [0043] 더 바람직하게는,
- [0044] - 상기 하부 층(120)의 증착에 있어서, 0 V 내지 50 V의 절대값의 범위 내의 음의 바이어스 전압 및 50 A 내지 110 A의 범위 내의 아크 전류가 사용되고, 및/또는
- [0045] - 상기 상부 층(150)의 증착에 있어서, 50 V 내지 200 V, 바람직하게는 50 V 내지 180 V, 더 바람직하게는 50 V 내지 150 V의 절대값의 범위 내인 음의 바이어스 전압 및 50 A 내지 110 A의 범위 내의 아크 전류가 사용된다.
- [0046] 상기 계면 층(10)의 형성을 위하여, 상기 방법은 바람직하게 하기 공정 단계를 포함할 수 있다:
- [0047] - 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 이전에, 적어도 하나의 탄소 타겟으로부터 유래된 탄소 이온을 상기 제1 소재(1)에 충돌(bombarding)시킴으로써 계면 층(10)을 생성하고 - 바람직하게는 상기 적어도 하나의 탄소 타겟은 흑연 타겟임 -, 상기와 같은 방식으로 상기 계면 층(10)을 구성하는 탄소 주입된 소재를 형성하는 단계로서, 바람직하게는 탄소 이온은, 바람직하게는 30 A 내지 50 A의 범위 내의 아크 전류를 적용하고, 바람직하게는 400 V 내지 1000 V의 범위 내의 바이어스 전압을 사용하는, 아크 증착 기법(arc evaporation techniques)을 수반하는 PVD 공정을 사용함으로써 제조되는 것인, 단계.
- [0048] 상기 전이 층(30)의 형성을 위하여, 상기 방법은 바람직하게 하기 공정 단계를 포함할 수 있다:
- [0049] - 상기 계면 층(10)의 증착 이후 및 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 이전에, PVD 공정을 사용함으로써 전이 층(30)을 제조하는 단계로서, 상기 PVD 공정은, 하나 이상의 흑연 타겟의 캐소드 아크 증착 및 코팅될 상기 기재에 대한 음의 바이어스 전압의 인가를 수반하고, 상기 바이어스 전압의 절대값은 상기 전이 층(30)의 증착 동안 변하며, 바람직하게는 상기 전이 층(30)의 증착 공정이 시작될 때, 인가된 상기 바이어스 전압의 절대값은 상기 계면 층(10)의 형성에 사용된 것과 동일하고, 150 V 내지 200 V의 범위 내의 절대값까지 감소되는 것인, 단계.
- [0050] 바람직하게는, 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 70 °C 내지 180 °C의 범위 내, 바람직하게는 80 °C 내지 170 °C의 범위 내, 더 바람직하게는 100 °C 내지 140 °C의 범위 내인 공정 온도를 유지하면서 증착된다.
- [0051] 상기 비정질 탄소 박막은, 상기 기재 표면의 제1 소재 및 상기 비정질 탄소 박막 사이에 계면 층이 형성되는 방식으로 상기 기재 표면 상에 증착되고, 상기 계면 층은, 탄소 주입된 제1 소재로 이루어지며, 상기 계면 층의 두께는 적어도 3 nm이다.
- [0052] 따라서, 본 발명에 따르면:
- [0053] - 상기 비정질 탄소 박막은, 상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 달라지도록 설계되고, 바람직하게는 상기 비율은, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 하부에서 상부로 갈수록 증가하는 것을 생각할 수 있다.
- [0054] - 상기 비정질 탄소 박막은, 상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 가장 높은 적어도 하나의 층을 포함하는 것을 생각할 수 있다.
- [0055] - 상기 비정질 탄소 박막의 두께를 따라, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이 가장 높은 적어도 하나의 층은, 바람직하게는 상기 비정질 탄소 박막(100)의 최외각 층(150)(상부 층(150)이라고도 일컫음)으로 증착되는 것을 생각할 수 있다.
- [0056] - 상기 비정질 탄소 박막(100)은 바람직하게는 다층(즉, 적어도 두 층들을 포함하는)으로 증착될 수 있고, 상기

적어도 두 층들은, 인성 및 낮은 잔류압축응력의 뛰어난 조합을 달성하도록 해주는 방식으로 설계되는 것을 생각할 수 있다. 이러한 기술적 효과를 얻기 위하여, 상기 적어도 두 층들은 하부 층(120) 및 상부 층(150)이고, 상기 상부 층(150)의 두께를 따른, 탄소-탄소 결합들 중 sp^2 결합 백분율의 점유율에 대한 sp^3 결합 백분율의 점유율의 비율이, 상기 하부 층(120)의 두께를 따른 비율보다 높다. 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 가시 광선 영역에서 투명하고 간섭색을 나타내는 적어도 일부, 예를 들면, 층을 포함할 수 있고, 상기 비정질 탄소 박막의 색상은, 단일 색상이 아닌 복수의 색조에 상응하는 무지개 색상일 수 있거나, 또는 상기 비정질 탄소 박막(100)은, 정의된 색상, 예를 들면, 검정 색상 외관을 나타내는 적어도 일부, 예를 들면 층을 포함할 수 있는 것을 생각할 수 있다.

- [0057] - 상기 비정질 탄소 박막은 바람직하게는, 평균 경도에 대한 평균 영률(Young's modulus)의 비율이 7 내지 13의 범위 내, 바람직하게는 8 내지 12의 범위 내에 있는 적어도 일부, 예를 들면, 층을 포함하며, 상기 평균 경도 및 평균 영률은 표준화된 나노압입 기법(nanoindentation techniques)을 이용하여 GPa 단위로 측정되는 것을 생각할 수 있다.
- [0058] - 상기 계면 층의 두께는 3 nm 내지 200 nm의 범위 내이고, 바람직하게는 3 nm 내지 100 nm의 범위 내인 것을 생각할 수 있다.
- [0059] - 상기 계면 층의 두께는 더더욱 바람직하게는 3 nm 내지 50 nm의 범위 내인 것을 생각할 수 있다.
- [0060] - 상기 계면 층은 어떠한 액적들(droplets)을 포함하지 않는 것 또한 생각할 수 있다.
- [0061] - 상기 비정질 탄소 박막의 평균 경도는, 50 GPa 내지 80 GPa의 범위 내이고, 바람직하게는 50 GPa 내지 70 GPa의 범위 내인 것을 생각할 수 있다.
- [0062] - 상기 비정질 탄소 박막의 평균 영률은, 500 GPa 내지 800 GPa의 범위 내이고, 바람직하게는 600 GPa 내지 750 GPa의 범위 내인 것을 생각할 수 있다.
- [0063] - 상기 비정질 탄소 박막은, 적어도 두 개의 사면체 수소-비함유 비정질 탄소 층을 포함하고, 바람직하게는 두 개를 초과하는 사면체 수소-비함유 비정질 탄소 층을 포함하는 다층 박막으로 형성되는 것을 생각할 수 있다.
- [0064] - 상기 비정질 탄소 박막은, 볼 온 디스크 평가(ball on disk test)에 의해 측정된 마찰 계수가, 0.05 내지 0.15의 범위 내에 있을 수 있다는 것을 생각할 수 있다.
- [0065] - 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명에 따른 코팅된 기재를 생산하기 위한 방법이 제공되는 것을 생각할 수 있다. 상기 계면 층을 형성하는 소재는, 어떠한 금속 층 없이 코팅될 도구의 기재 표면을 형성하는 제1 소재의 탄소 이온 층들에 의하여 생산되며, 상기 비정질 탄소 박막은 PVD 공정을 사용하여 제2 소재 상에 직접적으로 증착되고, 상기 PVD 공정은 흑연 타겟의 캐소드 아크 증착 및 코팅될 상기 기재에 대한 음의 바이어스 전압의 인가를 수반하고, 상기 비정질 탄소 박막(100)의 증착 공정이 시작될 때 상기 바이어스 전압의 절대값이, 상기 비정질 탄소 박막 증착 공정이 끝날 때보다 낮은 방식으로, 상기 비정질 탄소 박막의 증착 동안 상기 바이어스 전압의 절대값이 변한다.
- [0066] - 상기 바이어스 전압의 절대값은 단계적으로 변하는 것을 생각할 수 있다.
- [0067] - 상기 바이어스 전압의 절대값의 변화는 0 V 내지 600 V의 범위 내이고, 바람직하게는 10 V 내지 500 V 범위 내인 것을 생각할 수 있다.
- [0068] - 더 나아가, 상기 아크 전류의 절대값의 변화는 35 A 내지 80 A의 범위 내이고, 바람직하게는 40 A 내지 70 A 범위 내인 것을 생각할 수 있다.
- [0069] - 상기 비정질 탄소 박막은, 80 °C 내지 170 °C의 범위 내, 바람직하게는 100 °C 내지 140 °C의 범위 내인 공정 온도를 유지하면서 증착될 수 있다.
- [0070] - 상기 비정질 탄소 박막 증착 공정 동안, 코팅의 파라미터들은 상기 비정질 탄소 박막의 액적을 감소시키기 위하여 조정될 수 있다.
- [0071] 본 발명을 더 자세하게 설명하기 위해서, 몇몇 실시예들이 하기에 설명될 것이고, 세부 사항들은 도 1 내지 10에 도시될 것이다. 상기 실시예들과 예시들은 본 발명을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0072] **본 발명에 따른 코팅의 증착의 실시예:**

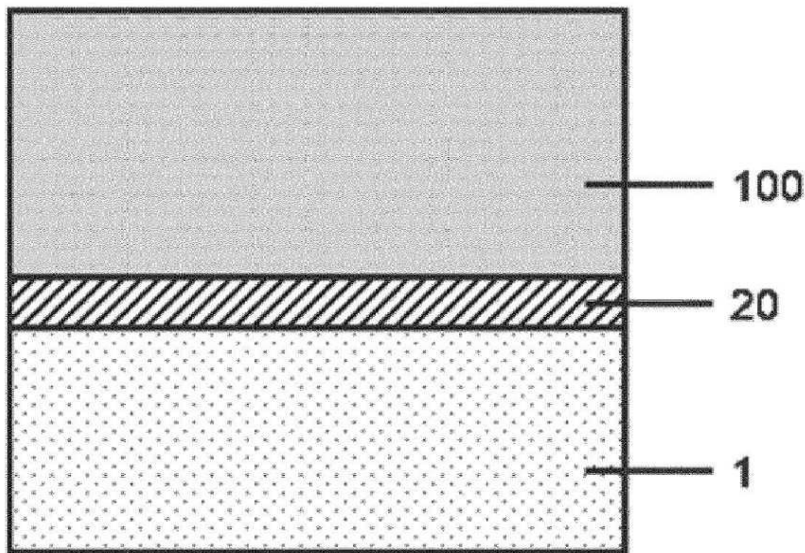
- [0073] 기재들은 수소-비합유 사면체 비정질 탄소로 이루어지는 코팅으로 코팅되었다.
- [0074] 종류 및 재료가 서로 다른 기재들을 세척하고, Oerlikon 사의 DOMINO SC 및 DOMINO L 타입의 코팅 설비의 진공 코팅 챔버에 투입하였다.
- [0075] 특히, 하기의 기재들이 코팅되었고, 조사되었으며 및/또는 시험되었다:
- [0076] 1) 다음과 같이 만들어진 품질 기준 샘플:
- [0077] a. 강철 타입: 62 HRC보다 높은 강도를 갖는 90MnCrV8 및 1.2842, 산술 평균 거칠기 $Ra \leq 0.05 \mu m$, 치수 ϕ 22mm x 5.6 mm,
- [0078] b. 초경합금 SPGN 120308, 6wt% Co, 치수 12 x 12 mm, 두께 3.18 mm
- [0079] 2) 다음과 같은 타입의 절단 도구 및 성형 도구:
- [0080] a. 드릴, 밀링커터(mill), 리머(reamer), 탭, 펀치, 커터, 몰드, 다이(die), 트리밍
- [0081] b. 각각 초경(carbide), 고속강철, D2 강철, H13 강철 및 CuBe 도구로 제작된 플랜징(flanging) 도구들.
- [0082] 압력 0.08 Pa에 해당하는 진공 조건을 얻을 때까지 진공 코팅 챔버 내에서 진공이 생성되었다.
- [0083] 이후에, 50 sccm 내지 300 sccm 범위 내인 아르곤 가스 유량이 공정 가스로 사용되었고, 바람직하게 아르곤 유량은 150 sccm 내지 250 sccm 범위 내의 값으로 유지되었다. 아르곤 가스 유량은 진공 코팅 챔버에 투입되었으며, 유량은 조정된 공정 압력에 따라 공정 중에 변화였고, 즉, 공정은 압력이 제어된 상태에서 수행되었다.
- [0084] 비정질 탄소 코팅 증착 과정 동안 전체 공정 압력은 0.05 Pa 내지 1.5 Pa 범위 내 압력 값으로 유지되었다.
- [0085] *탄소-풍부 계면의 형성(계면 층(10))*
- [0086] 코팅 증착 전에, 기재 표면과 코팅 사이에 접착 층을 포함시킴으로써 도구 성능의 저하 없이 기재 표면에 대한 코팅의 접착력을 증가시키기 위하여, 코팅될 기재 표면 및 기재 상에 증착되는 코팅 사이의 계면에 탄소를 주입하기 위해, 코팅될 기재 표면에 탄소 이온들이 충돌되었다.
- [0087] 탄소 이온들이 충돌되는 동안, 탄소 이온이, 코팅될 기재 표면을 3 nm 내지 30 nm 범위 내의 깊이까지 침투하도록 하였고, 이러한 방식으로 탄소-풍부 계면 층이 생성되었으며, 예를 들어, 강철 기질에 내재된 탄소와 같이, 기재 재료에 내재된 탄소를 명확하게 보여주는 하기 SEM 사진들에서 이를 관찰하였다.
- [0088] 계면 층을 형성한 다음, 비정질 탄소 박막의 형성을 개시하기 위해 공정 파라미터들이 조정되었다. 비정질 탄소 박막의 형성을 위하여, 흑연 타겟들이 코팅 원료 소재로 사용되었으며, 진공 코팅 챔버로 들어가는 유일한 공정 가스인 아르곤 가스를 포함하는 환경에서 캐소드 아크 이온 도금 방법을 사용함으로써 흑연 타겟들로부터 탄소가 기화되었다.
- [0089] 본 발명자들은, 인상적이게도 금속 중간층의 부재(예를 들어, 기재 및 코팅 사이의 접착력을 증가시키기 위해 일반적으로 증착되는 Cr 중간층의 부재)가 기재에 대한 코팅의 접착력에 대한 상당한 강화를 야기하였음을 관찰하였다. 본 발명자들은 이러한 추가적인 상당한 개선이, 코팅될 기재 표면과 코팅 사이에 금속 층이 증착되지 않아 코팅될 기재 표면과 코팅 사이의 계면에 액적이 형성되지 않았고, 일반적으로는 금속 중간층의 증착 동안 액적들이 생성되어 금속 중간층과 함께 증착되는데, 액적들이 없어 접착력이 증가되었다는 사실에 기인할 수 있다고 추정한다.
- [0090] 이후 수소-비합유 사면체 비정질 탄소로 이루어지는 코팅은 캐소드 아크 증착 기술을 사용함으로써 증착되었다.
- [0091] **상기에 언급된 발명된 실시예의 기재를 코팅하기 위해 사용된 방법에 대한 보다 상세한 설명:**
- [0092] 상기 언급된 기재들은, 세척된 후, 진공 코팅 챔버의 내부에 투입되고, 진공 상태로 만든 다음, 하기의 추가 공정 단계들을 거쳤다:
- [0093] *예열*
- [0094] 상기 기재는 탄소 주입에 사용되는 것과 동일한 진공 코팅 챔버에서 약 100 °C까지 가열되었다. 예열 단계를 위해, 진공 코팅 챔버 안에 있는 복사 히터(radiation heater)가 사용되었다.
- [0095] *식각*

- [0096] 코팅될 상기 기재 표면은 아르곤 이온으로 식각되었다. 식각은 소위 "advanced energy glow discharge(AEGD)"로 불리는 기술로 수행되었다. 진공 코팅 챔퍼 안에서, 티타늄 타겟은 타겟 전류가 80 A인 아크를 이용하여서터 뒤에서 활성화되었다. 생성된 티타늄 이온들은 서터에 의하여 포획되었다. 챔버 안의 로드(rod)에 양전위가 인가되면, 이 공정에 의하여 생성된 전자들이 코팅될 기재 표면을 식각하기 위해 전도되었다. 이 단계 동안, 아르곤 흐름을 진공 코팅 챔퍼에 투입하였고, 약 1 Pa의 압력 값으로 압력을 제어하였다. 이러한 방식으로 생성된 이온화된 아르곤(Ar^+)은, 50 V 내지 200 V 범위 내의 절대값을 갖는 음의 바이어스 전압을 기재에 인가함으로써, 코팅될 상기 기재 표면을 향하게 되었다. 코팅될 상기 기재 표면의 식각은 이러한 방식으로 이온 충돌에 의해 수행되었다.
- [0097] 상기에 이미 언급된 발명된 탄소 풍부한 계면(계면 층(10))의 형성을 위한 탄소 이온 충돌 단계 - 더 상세한 구체적인 실시예
- [0098] 0.01 Pa 내지 0.02 Pa 범위 내, 예를 들어, 약 0.015 Pa의 공정 압력에서 50 sccm 내지 300 sccm 범위 내, 예를 들어, 약 250 sccm의 아르곤 유량을 사용함으로써, 강철 또는 초경합금 기재 내로의 탄소 도핑이 수행되었다. 아르곤은 탄소-함유 타겟(예를 들어, 흑연 타겟) 바로 앞에 있는 가스 샤워를 통해 투입되었다. 탄소-함유 타겟은 트리거 와이어로 접화되었으며, 40 A 내지 55 A 범위 내, 예를 들어, 약 45 A의 타겟 전류에서 작동되었다. 이어서, 생성된 탄소 이온(C^+)은, 500 V 내지 700 V 범위 내, 예를 들어, 500 V의 절대값을 갖는 음의 바이어스 전압을 기재에 인가함으로써, 코팅될 상기 기재 표면으로 가속되었다. 이는 코팅될 상기 기재 표면 아래에 있는 기재 내로 탄소 이온이 미량 주입되도록 하였다.
- [0099] 탄소 전이 층(전이 층(30))의 증착
- [0100] 음의 바이어스 전압의 절대값은, 예를 들어, 500 V 내지 250 V 또는 더 낮은 값으로 감소되었다.
- [0101] 수소-비함유 사면체 비정질 탄소 박막(ta-C 박막 또는 비정질 탄소 박막(100))이라고도 불림)의 증착
- [0102] 수소-비함유 사면체 비정질 탄소 박막(ta-C 박막)은, 이전 공정 단계에서 사용된 공정 압력과 동일한 공정 압력에서 생성되었으나, 50 sccm 내지 80 sccm 범위 내, 예를 들어, 60 sccm 내지 70 sccm 사이인 아르곤 유량을 사용하여 생성되었다. 이 경우, 탄소 함유 타겟(예를 들어 흑연 타겟)은 더 높은 타겟 전류, 예를 들어 60 A 내지 90 A 범위 내에서 작동되었다. 음의 바이어스 전압의 절대값은 전체 코팅 공정(여기서, 이는 비정질 탄소 박막(100)의 전체 증착 공정을 의미한다) 시간 동안 주어진 속도(예를 들어, 점진적 또는 단계적으로 증가되며, 예를 들어, 서로 다른 두 층들, 예를 들어, 하부 층(120) 및 상부 층(150)을 형성하기 위해 두 단계로 증가됨)로 10 V에서 250 V까지 또는 10 V에서 100 V 이하로 증가한다.
- [0103] 상기 탄소-함유 타겟에 대한 타겟 전류는 일정하게 유지되었다.
- [0104] 코팅 공정의 초기에 낮은 바이어스 전압을 인가하는 것은, 낮은 정도의 ta-C 층(예를 들면, 하부 층(120))을 생성한다는 장점이 있었다.
- [0105] 이후에, 바이어스 전압의 절대값을 더 증가시켜 더 높은 경도를 갖는 ta-C 층(즉, 더 단단한 ta-C 층, 예를 들어 상부 층(150))을 증착할 수 있었으며, 이 층의 경도는, 예를 들면, 알려진 나노인덴테이션(nanoindentation) 방법으로 측정될 때(예를 들면, Fisherscope 나노인덴테이션 장치를 사용하여) 50 GPa 내지 80 GPa 범위 내에 있었다.
- [0106] 약 -80 V의 음의 바이어스 전압 및 120 °C에 가까운 기재 온도를 사용함으로써, sp^3 결합 비율을 상당히 증가시키는 동시에 sp^2 결합 비율을 감소시키는 것이 가능하였다. 이로 인해 약 60~80 GPa, 즉, 60 GPa 내지 80 GPa 범위 내인, 코팅의 나머지 부분보다 현저히 더 높은 경도를 갖는, 매우 단단한 다이아몬드 같은 상부 층이 형성되었다. 현저히 더 높은 경도를 갖는 이러한 상부 층은, 절단 분야뿐만 아니라 성형 분야에도 상당한 이점을 제공하는 것으로 나타났다.
- [0107] 발명된 코팅의 특성들을 분석하기 위하여, 다음과 같은 다양한 표준 특성화 시험들 또는 특성화 기술들이 사용되었다:
- [0108] - 주자 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)
- [0109] - 코팅 접착 특성들의 비교를 위한 나노 스크래치 시험

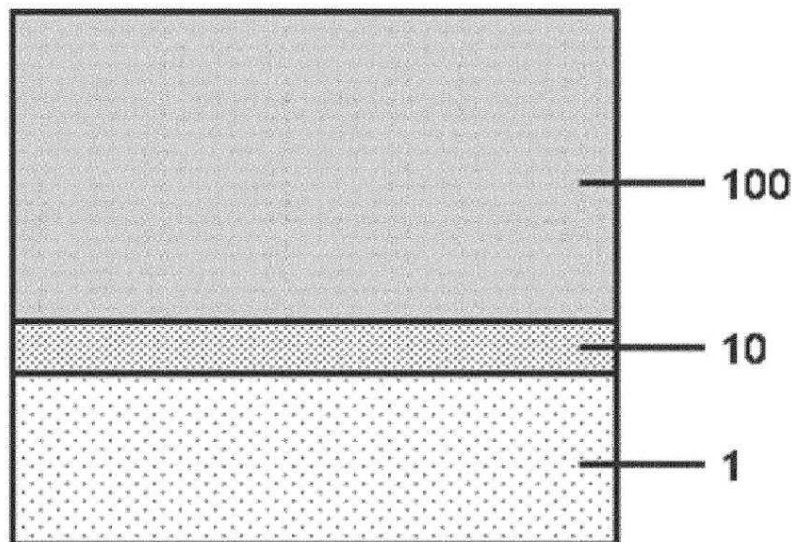
- [0110] - 이차 이온 질량 분석법(Secondary ion mass spectrometry)
- [0111] - 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM)
- [0112] - Micro-Epsilon 코팅 내부응력 측정(DIN 기술 보고서 30(독어로는 DIN-Fachbericht 39, 특히 163 페이지 참조)을 사용하여 얇은 스트립(strip)의 잔류응력(내부응력이라고도 불림)에 대한 알려진 계산법을 사용함)
- [0113] 본 발명은 매우 얇은 박막을 증착하여 하기와 같은 정밀 도구 및 다양한 응용 분야의 구성요소들을 코팅하는 데 적합하다.
- [0114] - 날카로운 모서리 및/또는 복잡한 기하학적 형태를 갖는 절단 도구뿐만 아니라 성형 도구, 예를 들면, 매우 높은 정밀도를 요구하는 금형(예를 들면, 기하학적 형태의 변형이 없음)
- [0115] - 반도체 분야에 사용되는 부품들 또는 표면들
- [0116] 또한, 본 발명은, 매우 넓은 범위의 가능한 기재 재료, 예를 들면, 알루미늄과 알루미늄 합금, 구리-베릴륨과 구리-베릴륨 합금, 모든 강철 종류, 모든 초경합금 종류 및 서멧(Cermet) 등의 코팅을 가능하게 한다.

도면

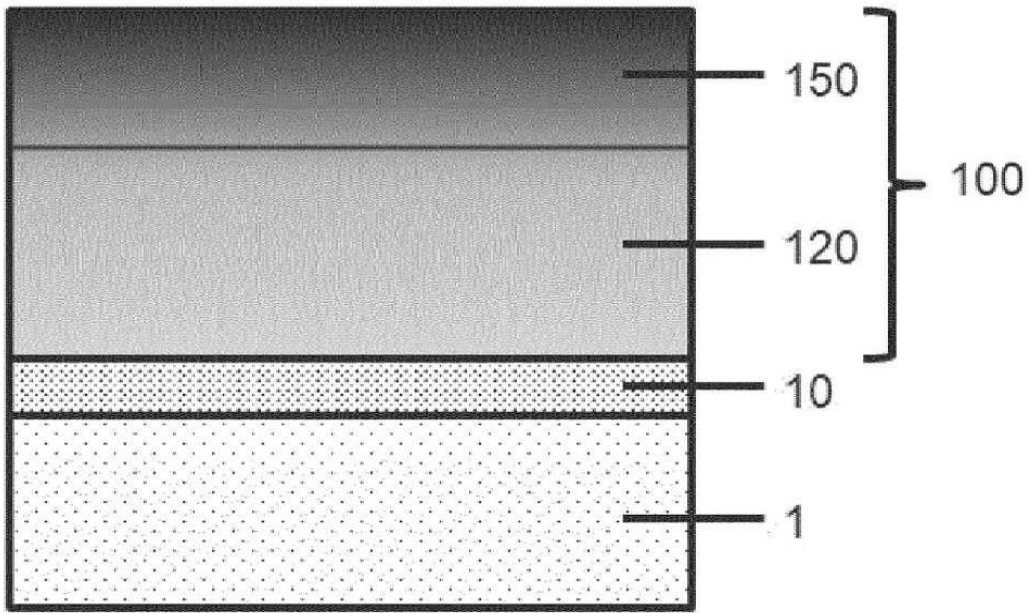
도면1



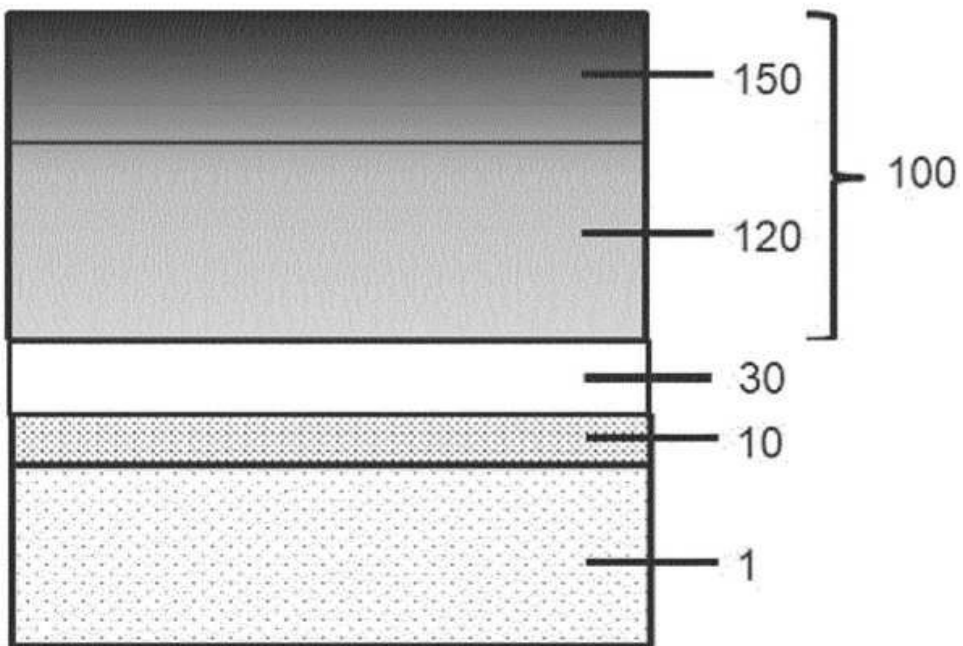
도면2



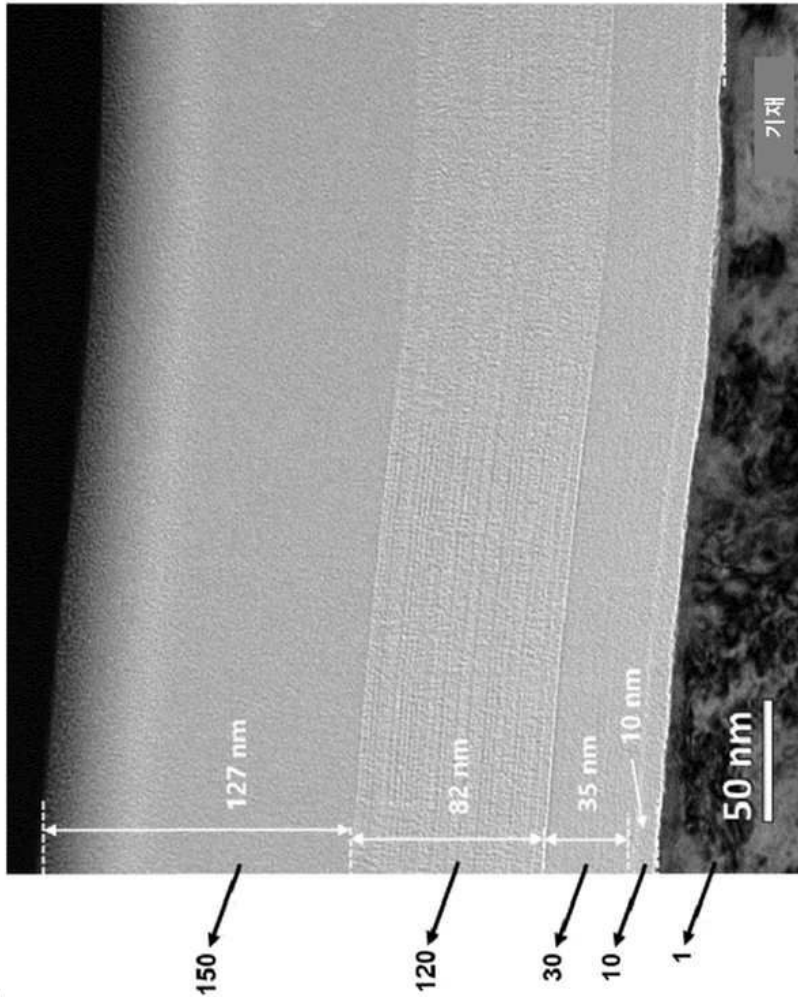
도면3



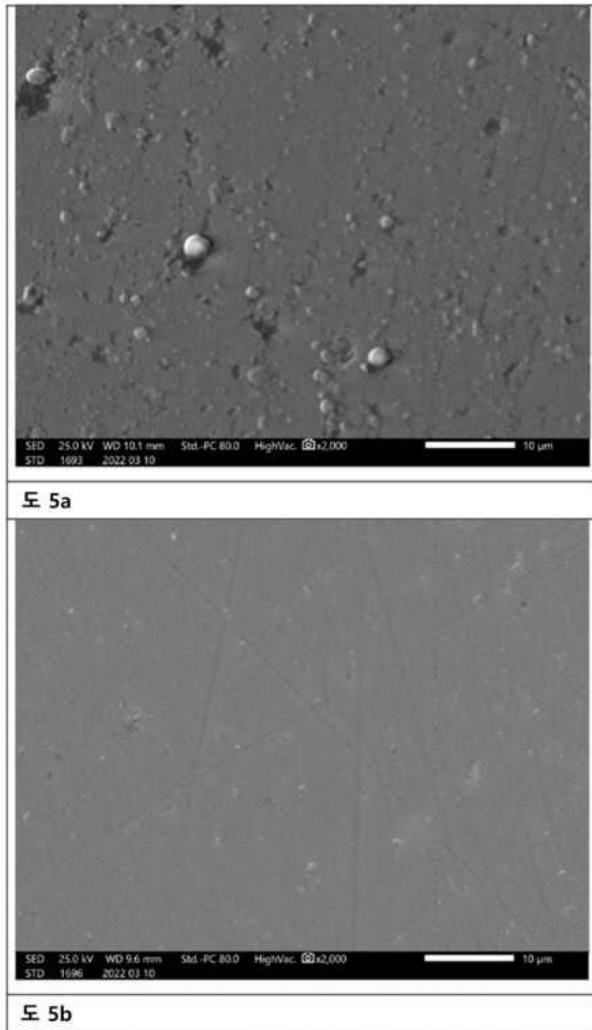
도면4a



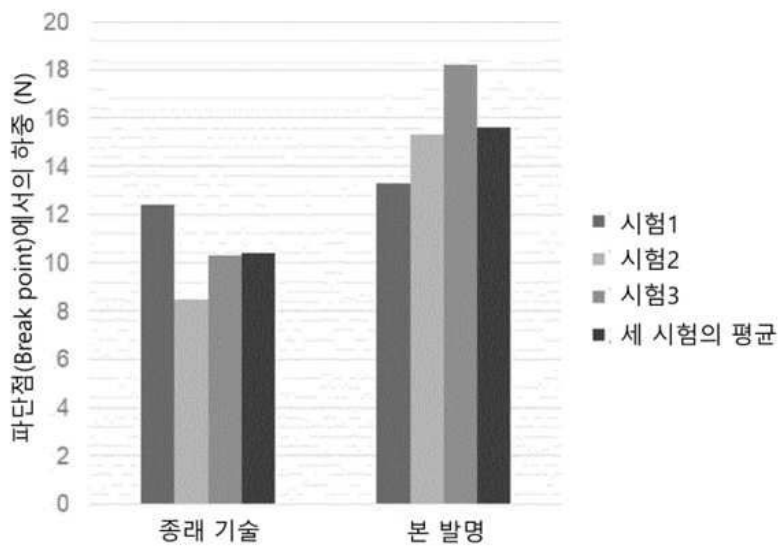
도면4b



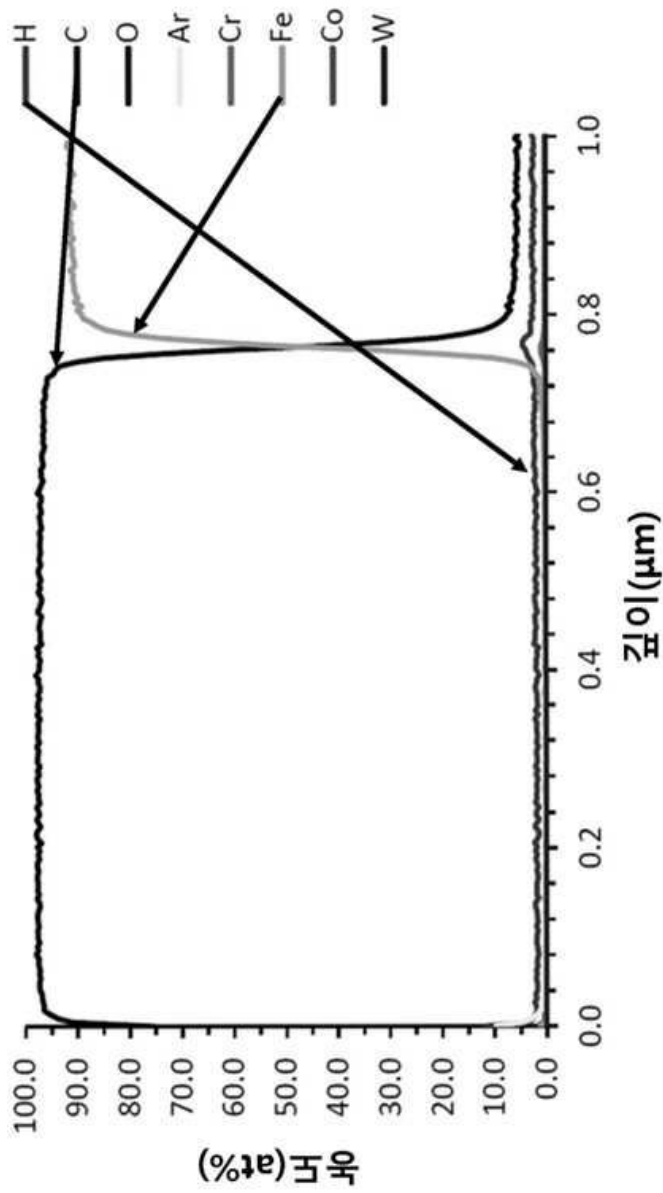
도면5



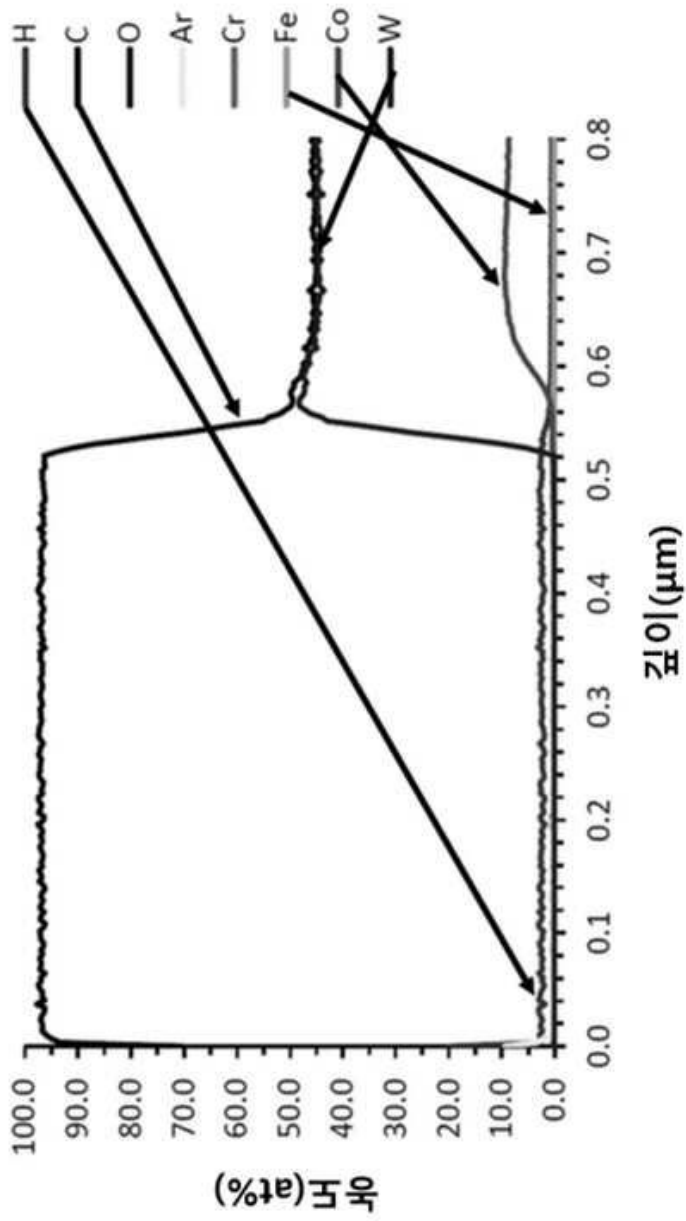
도면6



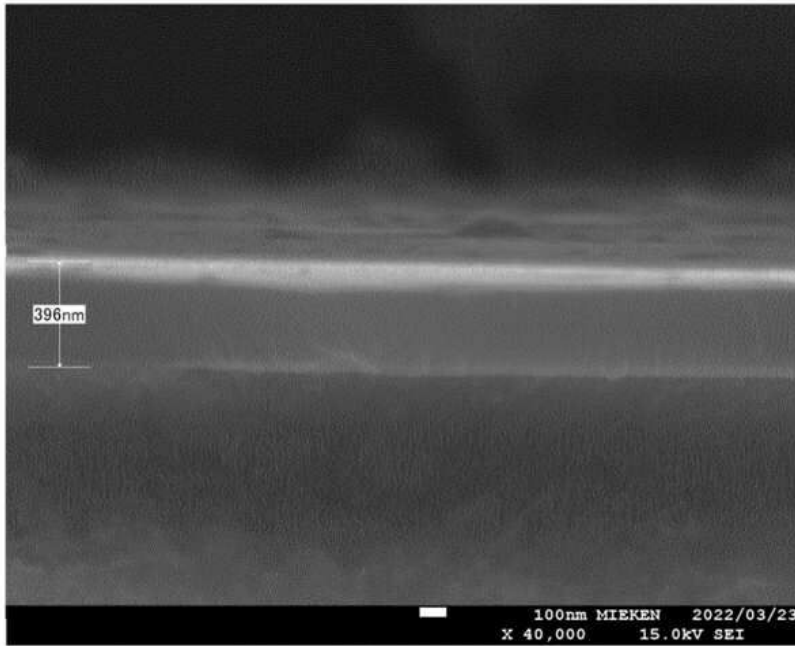
도면7



도면8



도면9



도면10

코팅 잔류응력-
Micro Epsilon 측정

위치 1 #119/#214

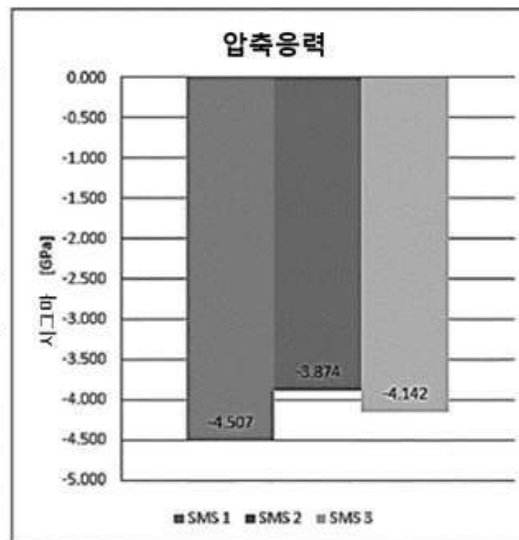
	Vv [μm]	Vn [μm]
M1	1.7	-19.8
M2	-2.8	-16.3
M3	0.6	-20.0
Ø	-0.17	-18.70
층두께 [μm]	0.6	
시그마 [Gpa]	-4.507	

위치 2 #120/#214

	Vv [μm]	Vn [μm]
M1	-9.6	-24.7
M2	-7.5	-25.0
M3	-9.3	-24.5
Ø	-8.80	-24.73
층두께 [μm]	0.6	
시그마 [Gpa]	-3.874	

위치 3 #121/#214

	Vv [μm]	Vn [μm]
M1	-11.1	-30.8
M2	-15.6	-32.2
M3	-15.5	-30.3
Ø	-14.07	-31.10
층두께 [μm]	0.6	
시그마 [Gpa]	-4.142	



평균 [Gpa] 표준편차 [Gpa]
-4.2 0.3