



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0119263  
(43) 공개일자 2017년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 14/14 (2006.01) C23C 14/00 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)  
C23C 14/35 (2006.01) C23C 14/58 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 14/14 (2013.01)  
C23C 14/0015 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0047224

(22) 출원일자 2016년04월18일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

김대일

울산광역시 남구 옥현로 92-13, 104동 1301호(무거동, 옥현주공1단지아파트)

문현주

부산광역시 연제구 온천천남로 110, 22동 403호(연산동, 한양아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 도금 필름 및 이의 제조방법

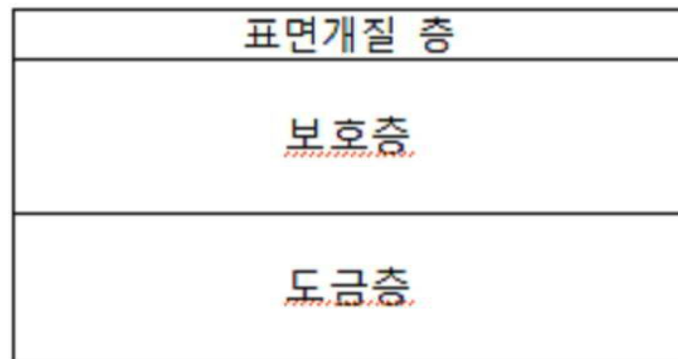
(57) 요약

본 발명은 도금 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 도금 필름은 건식도금 방법을 사용함으로써 친환경적이고, 조성의 함량, 가스 유량 조절 등의 간단한 방법으로 다양한 색상 구현이 용이하다.

또한, 발명에 따른 도금 필름은 우수한 표면의 경도, 내마모성 및 부식 특성을 구현할 수 있다.

또한, 발명에 따른 도금 필름은 외각층에 전자빔 표면처리된 보호층을 구비함으로써 태양광 노출에 따른 변색 및 박막 물성의 열화를 방지 효과가 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C23C 14/0036* (2013.01)

*C23C 14/0057* (2013.01)

*C23C 14/08* (2013.01)

*C23C 14/3407* (2013.01)

*C23C 14/35* (2013.01)

*C23C 14/582* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013032122

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신창의인력양성사업

연구과제명 ACE 하이브리드 표면개질 기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 및 금속 산화물을 포함하는 도금층; 및  
상기 도금층의 일면에 형성되며, 금속 산화물을 포함하는 보호층을 포함하는 도금 필름.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
금속은, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ta 및 W 중 1 종 이상을 포함하는 도금 필름.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
금속 산화물은, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ta 및 W 중 1 종 이상의 산화물을 포함하는 도금 필름.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
도금 필름의 두께는 200 내지 600 nm 범위인 도금 필름.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
보호층 상에 표면개질층을 더 포함하는 도금 필름.

#### 청구항 6

기재 상에, 금속 및 금속 산화물을 포함하는 혼합물을, 방전 가스 및 반응성 가스 중 1 종 이상의 유입 조건에서 증착하여 도금층을 형성하는 단계; 및  
상기 도금층 상에 금속 산화물을 포함하는 용액을 이용하여 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 도금 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,  
도금층을 형성하는 단계는 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 수행하는 도금 방법.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,  
도금층을 형성하는 단계에서, 금속 및 금속 산화물의 중량비는 1:0.1 내지 1:2 범위인 도금 방법.

#### 청구항 9

제 6 항에 있어서,  
도금층을 형성하는 단계에서, 방전 가스는 Ar, Kr 및 Xe 중 1 종 이상을 포함하고,  
반응성 가스는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub> 중 1 종 이상을 포함하는 도금 방법.

#### 청구항 10

제 6 항에 있어서,  
도금층을 형성하는 단계에서, 방전 가스의 유량은 1 내지 30 sccm이고,  
반응성 가스의 유량은 0 내지 5 sccm인 도금 방법.

#### 청구항 11

제 6 항에 있어서,  
금속 타겟 및 금속 산화물 타겟에 대한 인가 전력은 각각 1 내지  $10 \text{ W/cm}^2$  범위인 도금 방법.

#### 청구항 12

제 6 항에 있어서,  
금속 타겟은 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 수행하고,  
금속 산화물 타겟은 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 수행하는 도금 방법.

#### 청구항 13

제 6 항에 있어서,  
기재 상에, 금속 및 금속 산화물을 포함하는 혼합물을, 방전 가스 및 반응성 가스 유입 조건에서 증착하여 도금층을 형성하는 단계에서,  
초기 진공도는  $10^{-8}$  내지  $10^{-4}$  Torr 범위이고,  
증착 진공도는  $10^{-1}$  내지  $10^{-5}$  Torr 범위인 도금 방법.

#### 청구항 14

제 6 항에 있어서,  
보호층을 형성하는 단계 후에,  
상기 보호층 상에 전자빔 처리하는 단계를 더 포함하는 도금 방법.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서,  
전자빔 처리 시, RF 안테나 전력은 100 내지 300 W 범위이고, 전압은 100 내지 1000 eV인 도금 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 도금 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 표면 장식을 목적으로 한 발색도금은 자동차의 내장재와 핸드폰, 완구, 주방기기 등 산업 전반에 걸쳐서 다양하게 사용하고 있다.

[0003] 이러한 기존의 발색도금 기술은 습식도금법이나 양극산화법 등이 많이 이용되어 왔는데, 색상을 내기 위해서 염료가 포함된 페인트를 칠하는 페인팅법이나 약품을 사용하여 표면을 인위적으로 부식시켜 색을 표현하는 방법도 사용되고 있다. 이러한 방법은 여러 단계의 공정을 거쳐야 하고, 약품의 사용으로 인해 심각한 환경오염을 유발

시킨다는 단점이 있어 이에 따른 대체기술이 필요하다.

[0004] 건식도금방법은 약품을 사용하지 않기 때문에 오염물질의 배출 없이 도금이 가능하며, 최근 고감성 자동차 내장재 및 전자제품 케이스 등의 도금에 이용되고 있다. 하지만 다양한 색상의 발색이 어려운 문제점이 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제1995-0000308호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 도금 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 다양한 색상 구현이 용이하고, 표면의 경도, 내마모성 및 부식 특성의 향상 등을 구현할 수 있는 도금 필름 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 도금 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0008] 상기 도금 필름의 하나의 예로서,

[0009] 금속 및 금속 산화물을 포함하는 도금층; 및

[0010] 상기 도금층의 일면에 형성되며, 금속 산화물을 포함하는 보호층을 포함하는 구조의 도금 필름을 제공할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 도금 필름의 제조방법의 하나의 예로서,

[0012] 기재 상에, 금속 및 금속 산화물을 포함하는 혼합물을, 방전 가스 및 반응성 가스 유입 조건에서 증착하여 도금층을 형성하는 단계; 및

[0013] 상기 도금층 상에 금속 산화물을 포함하는 용액을 이용하여 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 도금 방법을 제공할 수 있다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 도금 필름은 건식도금 방법을 사용함으로써 친환경적이고, 조성의 함량, 가스 유량 조절 등의 간단한 방법으로 다양한 색상 구현이 용이하다.

[0015] 또한, 발명에 따른 도금 필름은 우수한 표면의 경도, 내마모성 및 부식 특성을 구현할 수 있다.

[0016] 또한, 발명에 따른 도금 필름은 외각층에 전자빔 표면처리된 보호층을 구비함으로써 태양광 노출에 따른 변색 및 박막 물성의 열화를 방지 효과가 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 실시예에서 제조한 도금 필름의 모식도이다.

도 2는 Mo-TiO<sub>2</sub> 혼합물 박막의 SEM 표면형상 및 EDS 성분분석 결과이다.

도 3은 인가 전력에 따른 도금 필름의 색상 변화를 나타낸 도금 필름의 사진이다.

도 4는 반응성 가스 유량에 따른 색상 변화를 나타낸 도금 필름의 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0019] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0023] 본 발명은 도금 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 구체적으로, 본 발명에서는 물리적 기상증착(Physical vapor deposition) 중 반응성 마그네트론 스퍼터링(Magnetron Sputtering) 방법을 이용하여 도금 필름을 제작하고, 반응성 가스 유량, 인가 전력, 조성 및 함량 조절에 따른 다양한 색상을 구현할 수 있다.
- [0025] 또한 도금 필름의 광택 및 내광성 향상을 위한 보호층을 증착 후 전자빔 표면개질을 실시하여 태양광 노출에 따른 변색 및 박막 물성의 열화를 방지할 수 있다.
- [0026] 상기 도금 필름의 하나의 예로서,
- [0027] 금속 및 금속 산화물을 포함하는 도금층; 및
- [0028] 상기 도금층의 일면에 형성되며, 금속 산화물을 포함하는 보호층을 포함하는 도금 필름을 제공할 수 있다.
- [0029] 예를 들어, 상기 금속은 Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ta 및 W 중 1 종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속은 Mo일 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 금속 산화물은 예를 들어, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ta 및 W 중 1 종 이상의 산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 산화물은  $TiO_2$ 일 수 있다.
- [0031] 일 예로서, 본 발명에 따른 도금 필름은, 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 이산화티타늄( $TiO_2$ )과 몰리브덴(Mo)을 이용하여 제조된 Mo- $TiO_2$  도금 필름을 포함할 수 있다.
- [0032] 이때, 상기 금속과 금속 산화물의 조성, 함량에 따라 색상을 조절할 수 있고, 상기 도금 필름의 증착 시, 인가 전력, 반응성 가스 유량 조건에 따라 색상을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0033] 상기 도금 필름의 두께는 200 내지 600 nm 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 도금 필름의 두께는 200 내지 550 nm, 300 내지 550 nm, 400 내지 550 nm 또는 450 내지 550 nm 범위일 수 있다.
- [0034] 상기 도금 필름에 있어서, 보호층 상에 표면개질층을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면개질층은 전자빔 처리를 통해 형성된 층일 수 있다. 이를 통해, 도금 필름의 광택도 내열성, 내후성, 및 내광성을 향상시키고, 태양광 노출에 따른 필름의 열화를 방지할 수 있다.
- [0035] 상기 보호층은, 상술한 금속 산화물을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 보호층은  $CrO_2$ 를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 도 1을 참고로 설명하면, 본 발명에 따른 도금 필름은, 도금층, 보호층 및 표면개질층이 순차 적층된 구조일 수 있다. 이때, 상기 도금층은 Mo- $TiO_2$  혼합물로 형성된 색상을 구현하는 층일 수 있고, 보호층은  $CrO_2$ 를 포함할 수 있다. 또한, 표면개질층은, 보호층의 표면에 전자빔 처리 한 것으로, 별도의 층을 의미하는 것은 아닐

수 있다.

- [0037] 본 발명은 상기 도금 방법의 하나의 예로서,
- [0038] 기재 상에, 금속 및 금속 산화물을 포함하는 혼합물을, 방전 가스 및 반응성 가스 중 1 종 이상의 유입 조건에서 증착하여 도금층을 형성하는 단계; 및
- [0039] 상기 도금층 상에 금속 산화물을 포함하는 용액을 이용하여 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 도금 방법을 제공할 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 도금층을 형성하는 단계는 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 수행할 수 있다.
- [0041] 도금층을 형성하는 단계에서, 금속 및 금속 산화물의 중량비는 1:0.1 내지 1:2 범위일 수 있다.
- [0042] 상기 금속 및 금속 산화물의 혼합물의 색상은  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 증가할수록 청색에서 황색으로 변화함을 알 수 있다.
- [0043] 상기 도금층을 형성하는 단계에서, 방전 가스는 Ar, Kr 및 Xe 중 1 종 이상을 포함하고, 반응성 가스는  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  및  $\text{NH}_3$  중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 방전 가스는 Ar 가스일 수 있고, 반응성 가스는  $\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0045] 상기 도금층을 형성하는 단계에서, 방전 가스의 유량은 1 내지 30 sccm이고, 반응성 가스의 유량은 0 내지 5 sccm일 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 방전 가스의 유량은 1 내지 25 sccm, 5 내지 20 sccm, 5 내지 15 sccm 범위일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 반응성 가스의 유량은 0 내지 4.5 sccm, 0 내지 3.5 sccm 또는 0 내지 2.5 sccm 범위일 수 있다.
- [0048] 상기 각각의 가스 유량을 조절함으로써, 도금 필름의 색상을 다양하게 변화시킬 수 있다.
- [0049] 금속 타겟 및 금속 산화물 타겟에 대한 인가 전력은 각각 1 내지  $10 \text{ W/cm}^2$  범위일 수 있다.
- [0050] 상기 금속 타겟은 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 수행하고,
- [0051] 금속 산화물 타겟은 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 수행할 수 있다.
- [0052] 상기 기재 상에, 금속 및 금속 산화물을 포함하는 혼합물을, 방전 가스 및 반응성 가스 유입 조건에서 증착하여 도금층을 형성하는 단계에서,
- [0053] 초기 진공도는  $10^{-8}$  내지  $10^{-4}$  Torr 범위이고,
- [0054] 증착 진공도는  $10^{-1}$  내지  $10^{-5}$  Torr 범위일 수 있다.
- [0055] 상기 보호층을 형성하는 단계 후에, 보호층 상에 전자빔 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 전자빔 처리 시, RF 안테나 전력은 100 내지 300 W 범위이고, 전압은 100 내지 1000 eV일 수 있다.
- [0057] 일 예로서, 본 발명에 따른 도금 필름은, Mo와  $\text{TiO}_2$  혼합물을 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 반응성 가스 유량, 조성 및 함량을 조절하여 제조할 수 있다.
- [0058] 그 결과, 반응성 가스 유량, 조성 및 함량에 따라 혼합물의 색상을 경향성 있게 변화 시켰으며, 상부에 증착된  $\text{CrO}_2$  보호층과 상기 보호층 표면에 전자빔 처리를 하여 도금 필름의 광택도를 개선하고, 태양광 노출에 따른 도금 필름의 내열성, 내후성, 열화 방지 효과를 향상시켰다.
- [0059] 이렇게 제조된 도금 필름을 고감성 자동차 부품 내장재 생산분야에 이용함으로써, 다양한 색상 구현은 물론 표면의 내광, 내열, 내부식 특성이 향상된 외관 처리 방법이 될 것이다.
- [0060] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 실시예 1: 도금 박막 제조

[0062] 베이스 기판(base 기판) 상에 Mo-TiO<sub>2</sub> 혼합물을 이용하여 도금층을 형성하고, 상기 도금층 상에 CrO<sub>2</sub>를 포함하는 보호층을 형성하였다. 그런 다음, 상기 보호층의 표면에 전자빔을 조사하여 표면처리하였다.

[0063] 공정 조건은 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0064]

|                     |                              |                         |
|---------------------|------------------------------|-------------------------|
| 초기진공도 (Torr)        |                              | 5.0 x 10 <sup>-6</sup>  |
| 증착진공도 (Torr)        |                              | 2.0 x 10 <sup>-3</sup>  |
| Mo 타겟               | DC 인가전력 (W/cm <sup>2</sup> ) | 4.0                     |
| TiO <sub>2</sub> 타겟 | RF 인가전력 (W/cm <sup>2</sup> ) | 4.0                     |
| CrO <sub>2</sub> 타겟 | RF 인가전력 (W/cm <sup>2</sup> ) | 4.0                     |
| 전자빔 조사              | RF 안테나 전력                    | 200W (300, 500, 700 eV) |
| Gas                 | Ar 유량                        | 10 sccm                 |
|                     | O <sub>2</sub> 유량            | 0 sccm                  |
| 필름 두께 (nm)          |                              | 400                     |

[0065] 이때, Mo-TiO<sub>2</sub>를 포함하는 도금층의 SEM 표면형상 및 EDS 성분분석 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0066] 실시예 2: 도금 박막 제조

[0067] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, Mo 타겟 인가 전력을 5.0 W/cm<sup>2</sup>으로 조절하여 도금 박막을 제조하였다.

[0068] 실시예 3: 도금 박막 제조

[0069] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, Mo 타겟 인가 전력을 6.0 W/cm<sup>2</sup>으로 조절하여 도금 박막을 제조하였다.

[0070] 실시예 4: 도금 박막 제조

[0071] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, O<sub>2</sub>의 유량을 2.20 sccm으로 조절하여 도금 박막을 제조하였다.

[0072] 실시예 5: 도금 박막 제조

[0073] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, O<sub>2</sub>의 유량을 2.25 sccm으로 조절하여 도금 박막을 제조하였다.

[0074] 실시예 6: 도금 박막 제조

[0075] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, O<sub>2</sub>의 유량을 2.30 sccm으로 조절하여 도금 박막을 제조하였다.

[0076] 실험예 1: 인가 전력에 따른 색상 변화

[0077] 베이스 기판(a), 실시예 1(b), 실시예 2(c) 및 실시예 3(d)에서 제조된 도금 박막의 색상을 확인하였다. 그 결과, 금속인 Mo 타겟에 대한 인가 전력이 증가할수록 황색, 농갈색 및 흑색으로 변화하는 것을 알 수 있다.

[0078] 실험예 2: 반응성 가스 유량에 따른 색상 변화

[0079] 상기 실시예 1(a), 실시예 4(b), 실시예 5(c) 및 실시예 6(d)에서 제조된 도금 박막의 색상을 확인하였다. 그 결과, 반응성 가스로 사용한 산소의 유량 증가에 따라 은색(메탈) 색상에서 흑색, 청색 및 청록색의 막으로 변화함으로 알 수 있다.

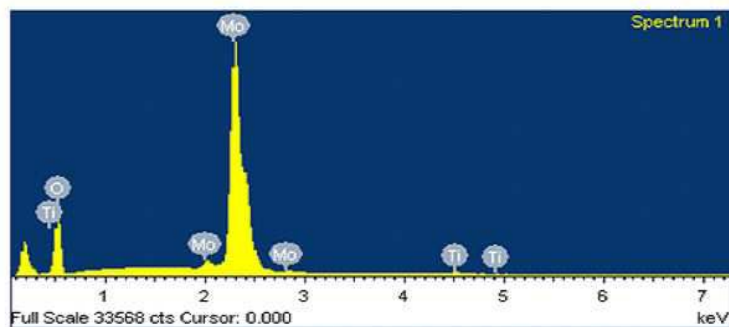
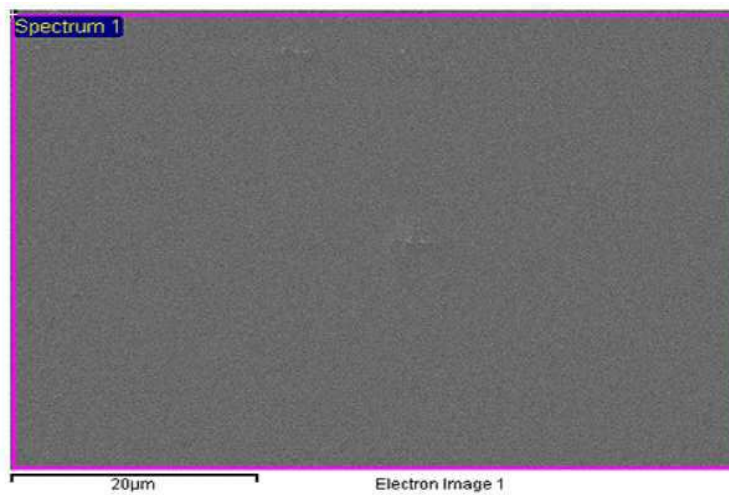
[0080] 이를 통해, 산소 유량의 변화가 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )과 몰리브덴(Mo) 혼합물의 색상변화에 영향을 주고 있음을 알 수 있으며, 그 색상변화에 경향성이 있음을 알 수 있었다.

## 도면

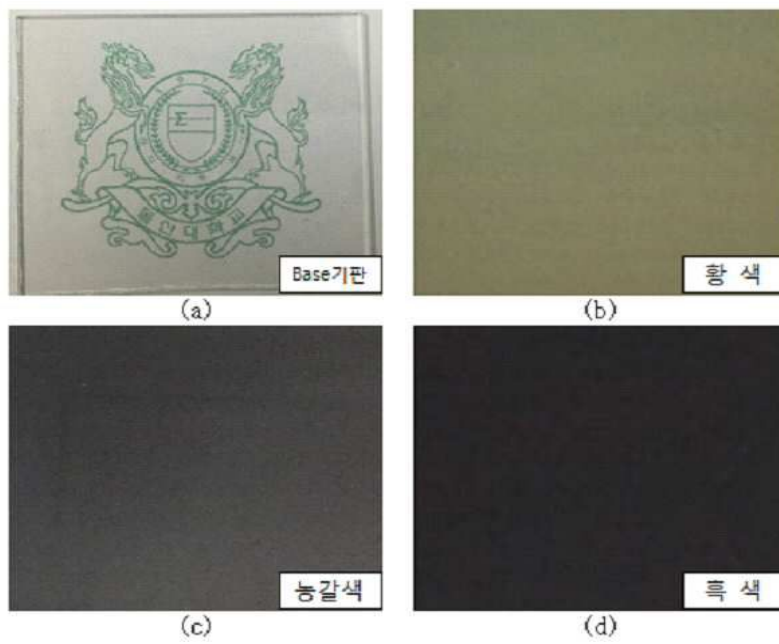
### 도면1

| 표면개질 층 |
|--------|
| 보호층    |
| 도금층    |

### 도면2



도면3



도면4

