



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056637
(43) 공개일자 2017년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/12 (2006.01) C03C 17/25 (2006.01)
C30B 29/20 (2006.01) C30B 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 18/1295 (2013.01)
C03C 17/25 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7010120
(22) 출원일자(국제) 2015년09월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년04월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/050587
(87) 국제공개번호 WO 2016/044528
국제공개일자 2016년03월24일
(30) 우선권주장
62/052,690 2014년09월19일 미국(US)

(71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
쿡, 그렌 베네트
미국, 뉴욕 14904, 엘미라, 메이플 에비뉴 1108
페리, 앤 미진
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 우드크레스
트 드라이브 9364
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
청운특허법인

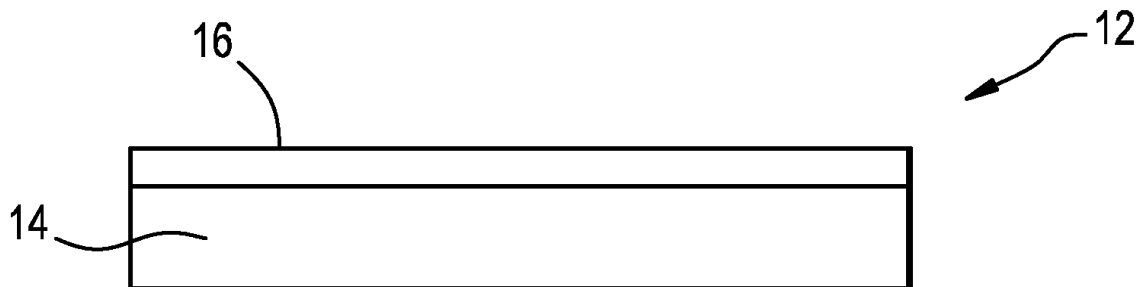
전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 기판상에 내스크래치성 결정화 층의 형성 방법 및 이로부터 형성된 제품

(57) 요약

결정화 층은 기판의 표면에 침착된 전구체 층으로부터 기판상에 형성될 수 있다. 전구체 층은 산화물, 질화물, 탄화물 또는 산질화물일 수 있다. 결정화 층을 형성하는 공정은 전구체 층의 국부적인 국소 가열에 의해 기판의 표면에 형성된 전구체 층을 용융시키는 단계 및 그 다음 용융된 전구체 층을 냉각시켜 결정화되도록 하여 내스크래치성 결정화 층을 형성하는 단계를 포함한다. 내스크래치성 결정화 층은 15 GPa 이상의 경도를 가질 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C23C 18/1216 (2013.01)
C23C 18/1241 (2013.01)
C23C 18/1245 (2013.01)
C23C 18/1254 (2013.01)
C30B 29/20 (2013.01)
C30B 5/00 (2013.01)
C03C 2217/214 (2013.01)
C03C 2218/113 (2013.01)
C03C 2218/116 (2013.01)

(72) 발명자

오'말리, 손 마이클

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 첼시 드라이브 15

슈나이더, 빅터 마리노

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 팀버 레인 6

명세서

청구범위

청구항 1

기판의 표면에 형성된 전구체 층을 용융시키는 단계로서, 여기서 상기 전구체 층은 산화물, 질화물, 탄화물 및 산질화물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 용융 단계는 상기 전구체 층의 국부적인 국소 가열을 포함하는, 용융 단계; 및

용융된 전구체 층이 결정화되도록 냉각시켜 결정화 층을 형성하는 냉각 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 국부적인 국소 가열은 약 0.25 cm/sec 내지 약 2 cm/sec 범위의 속도로 적용되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 국부적인 국소 가열은 전구체 층을 레이저로 가열하는 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 국부적인 국소 가열은 전구체 층을 토치로 가열하는 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 토치는 수소-산소 토치인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 6

청구항 1-5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 층은 산화알루미늄, 마그네슘 알루미늄 산화물, 산화 탄탈륨 및 산화크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 산화물인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 7

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 층은 비정질 산화알루미늄인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 비정질 산화알루미늄은 커럽덤으로 결정화되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 비정질 산화알루미늄은 루비로 결정화되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 10

청구항 1-9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판은 유리, 세라믹, 유리-세라믹, 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 11

청구항 1-10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판상에 상기 전구체 층을 침착시키는 단계를 더욱 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 침착은 슬롯-다이 코팅, 딥-코팅, 스핀-코팅, 스프레이-코팅, 테이프-캐스팅, 원자 층 증착, 플라즈마-강화 화학 기상 증착, 화학 기상 증착, 분자 빔 에피택시, 증발 증착 및 스퍼터 증착으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 13

청구항 1-12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화 층의 경도는 15 GPa 이상인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 14

청구항 1-13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화 층의 광 투과율은 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 85% 이상인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 15

청구항 1-14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판을 물에 제공하는 단계 및 연속 공정으로서 용융 및 냉각을 수행하는 단계를 더욱 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 16

기판상에 산화물층을 침착시키는 단계;

상기 산화물층을 용융시키기 위해 상기 산화물층의 국부적인 국소 가열 단계; 및

용융된 산화물층이 결정화되도록 냉각시켜 결정화 층을 형성하는 냉각 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 산화물층은 산화알루미늄, 마그네슘 알루미늄 산화물, 산화 탄탈륨 및 산화크롬으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 18

청구항 16 또는 17에 있어서,

상기 침착은 졸 겔을 기판에 적용하는 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 방법은 침착된 졸 겔을 어닐링하는 단계를 더욱 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 침착 및 어닐링을 반복하여 복수의 산화물층을 형성하는 단계를 더욱 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 21

청구항 16-20 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화물층은 비정질 산화알루미늄인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 비정질 산화알루미늄은 커럼덤으로 결정화되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 23

청구항 16-22 중 어느 한 항에 있어서,

상기 국부적인 국소 가열은 약 0.25 cm/sec 내지 약 2 cm/sec 범위의 속도로 적용되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 24

청구항 16-23 중 어느 한 항에 있어서,

상기 국부적인 국소 가열은 층을 레이저로 가열하는 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 25

청구항 16-23 중 어느 한 항에 있어서,

상기 국부적인 국소 가열은 층을 토치로 가열하는 단계를 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 26

청구항 25에 있어서,

상기 토치는 수소-산소 토치인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 27

청구항 16-26 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판은 유리, 세라믹, 유리-세라믹, 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 28

청구항 16-27 중 어느 한 항에 있어서,

상기 침착은 슬롯-다이 코팅, 딥-코팅, 스핀-코팅, 스프레이-코팅, 테이프-캐스팅, 원자 층 증착, 플라즈마-강화 화학 기상 증착, 화학 기상 증착, 분자 빔 에피택시, 증발 증착 및 스퍼터 증착으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 29

청구항 16-28 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화 층의 경도는 15 GPa 이상인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 30

청구항 16-29 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화 층의 광 투과율은 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 85% 이상인, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 31

청구항 16-30 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판을 물에 제공하는 단계 및 연속 공정으로서 용융 및 냉각을 수행하는 단계를 더욱 포함하는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 32

청구항 16-31 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정화 층은 약 1,000 nm 이하의 두께를 갖는, 결정화 층을 형성하는 방법.

청구항 33

기판; 및

상기 기판의 표면에 형성된 커럼덤을 포함하고, 15 GPa 이상의 경도를 갖는 결정화 층을 포함하는, 제품.

청구항 34

청구항 33에 있어서,

내스크래치성 결정화 층은 약 2,000 nm 이하의 두께를 갖는, 제품.

청구항 35

청구항 33에 있어서,

내스크래치성 결정화 층은 약 1,000 nm 이하의 두께를 갖는, 제품.

청구항 36

청구항 33에 있어서,

내스크래치성 결정화 층은 약 600 nm 이하의 두께를 갖는, 제품.

청구항 37

청구항 33-36 중 어느 한 항에 있어서,

내스크래치성 결정화 층의 광 투과율은 400 nm 내지 800 nm의 파장에서 85% 이상인, 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2014년 9월 19일자에 출원된 미국 가 특허출원 제62/052,690호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 기판상에 결정화 층을 형성하는 방법 및 이러한 결정화 층을 갖는 제품에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 기판상에 전구체 층을 국부적으로 및 신속하게 가열한 다음, 용융된 전구체 층이 내스크래치성 결정화 층으로 냉각되고 형성되는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

- [0003] 기관의 내스크래치성은 미적 외관 및, 기관이 투명할 경우, 기관을 통해 볼 수 있는 기능 모두의 관점에서 중요할 수 있다. 그러나, 적절한 내스크래치성을 갖는 기관 물질은 낮은 내스크래치성 대체품에 비해 비용이 많이 들 수 있다. 기관보다 더 높은 정도의 내스크래치성을 갖는 코팅 또는 층을 기관에 부가함으로써 저가의 기관 물질에 개선된 내스크래치성을 부여할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 몇몇 구체 예에서, 결정화 층을 형성하는 방법은 기관의 표면에 형성된 전구체 층을 용융시키는 단계를 포함하며, 여기서 전구체 층은 산화물, 질화물, 탄화물 및 산질화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 용융 단계는 전구체 층의 국부적인 국소 가열 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 용융된 전구체 층이 결정화되도록 용융 전구체 층을 냉각시켜, 결정화 층을 형성하는 냉각 단계를 포함할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 다른 구체 예에서, 결정화 층을 형성하는 방법은 기관상에 산화물층을 침착시키는 단계, 상기 산화물층을 용융시키기 위해 상기 산화물층의 국부적인 국소 가열 단계, 및 용융된 산화물층이 결정화되도록 냉각시켜 결정화 층을 형성하는 냉각 단계를 포함한다.
- [0006] 또 다른 구체 예에서, 기관 및 커럼덤 (corundum)을 포함하고 및 기관의 표면에 형성된 15 GPa 이상의 경도를 갖는 결정화 층을 갖는 제품은 여기에 개시된다.
- [0007] 부가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로 하기 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 용이하게 명백하거나, 또는 하기 상세한 설명, 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 바와 같은 방법들을 실행시켜 인지될 것이다.
- [0008] 전술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 단지 대표적인 것이고, 청구항의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면은 하나 이상의 구체 예(들)를 예시하고, 상세한 설명과 함께 다양한 구체 예의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 내스크래치성 결정화 층을 만들기 위한 대표적인 공정의 흐름도이다;
- 도 2는 내스크래치성 결정화 층을 갖는 대표적인 제품의 단면도이다;
- 도 3은 대표적인 커럼덤 층의 GIXRD 결과의 플롯이다;
- 도 4는 대표적인 커럼덤 층의 GIXRD 결과의 플롯이다;
- 도 5는 매크로-스케일 및 마이크로-스케일의 대표적인 커럼덤 층의 머드-균열 (mud-cracking)의 존재를 나타낸다; 및
- 도 6은 마이크로-스케일의 대표적인 커럼덤 층의 머드-균열의 부재를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 언급은 본 발명의 바람직한 구체 예에 대해 상세히 이루어질 것이고, 이의 실시 예들은 첨부된 도면에 예시된다. 가능한 한, 동일한 도면 부호는 동일하거나 유사한 부분을 나타내기 위해 도면 전체에 걸쳐 사용될 것이다.
- [0011] 내스크래치성 결정화 산화물, 탄화물, 질화물 또는 산질화물 층을 갖는 기관은 이동 전자 장치 (예를 들어, 스마트폰, 랩탑 또는 테블릿)용 커버 기관, 디스플레이 기관 전자 장치 (예를 들어, 텔레비전), 운송 산업 (예를 들어, 자동차 및 항공기)용 방풍유리 또는 창, 건축용 유리, 거울, 및 태양 전지 패널을 포함하는 다양한 산업에서 유용성을 갖는다. 각각의 상기 산업에서, 결정화 층의 내스크래치성 및 경도는, 층의 미관 및/또는 결정화

층을 통한 하부 기관의 가시성을 손상시키는 스크래치, 압입 또는 다른 표식을 방지하는데 필요하다. 이러한 결정화 층을 얻는 공정 및 이러한 결정화 층을 갖는 제품은 여기에 개시된다.

[0012] 몇몇 구체 예에서, 도 1에 예를 들어 나타낸 바와 같이, 결정화 층을 형성하는 공정은, 기관의 표면에 형성된 전구체 층을 용융시키는 단계 (10)를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 전구체 층은 산화물, 질화물, 탄화물 또는 산질화물층이다. 상기 용융 단계는 하부 기관의 용융을 최소화하면서 전구체 층을 용융시키기 위해 전구체 층의 국부적인 국소 가열을 포함할 수 있다. 전구체 층을 용융시킨 후, 상기 공정은 상기 용융된 전구체 층이 결정화 되도록 용융된 전구체 층을 냉각시켜 내스크래치성 결정화 층을 형성하는 냉각 단계 (20)를 포함할 수 있다. 도 1의 흐름도는 단지 예시적인 것이며, 부가적인 단계들을 포함할 수 있다. 도 2는 기관 (14) 및 내-스크래치성 결정화 층 (16)을 갖는 여기에 개시된 공정으로부터 생성된 대표적인 제품 (12)을 예시한다.

[0013] 단계 (10)에서, 기관상에 이미 형성된 전구체 층은 용융된다. 상기 기관은 유리, 세라믹, 유리-세라믹 및 금속을 포함하는, 그러나 이에 제한하지 않는, 결정화된 내스크래치성 표면에 대한 필요성을 갖는 어떤 열적으로 안정한 물질일 수 있다. 기관이 유리인 경우, 상기 유리는 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 보로실리케이트, 알칼리 실리케이트, 소다라임 실리케이트, 알칼리토 실리케이트, 알루미늄보로실리케이트, 포스포실리케이트, 용융 석영, 용융 실리카, 고순도 용융 실리카, 산질화물 실리케이트, 옥시할라이드 실리케이트, 금속 실리케이트, 및 알칼리-없는 실리케이트를 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 표면에 형성된 전구체 층은 산화물, 질화물, 탄화물, 또는 산질화물을 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 산화물의 예로는 산화알루미늄, 산화크롬, 마그네슘 알루미늄 산화물 (스피넬), 루비 (ruby), 및 산화 탄탈륨을 포함한다. 질화물의 예로는 질화 실리콘, 질화 텅스텐, 질화 탄탈륨, 질화 티타늄, 질화 붕소, 실리콘 탄소 질화물, 및 티타늄 텅스텐 탄탈륨 질화물과 같은, 다중성분 질화물의 혼합물을 포함한다. 탄화물의 예로는 탄화 실리콘, 탄화 티타늄, 탄화텅스텐, 및 티타늄 텅스텐 탄탈륨 탄화물과 같은, 다중성분 탄화물의 혼합물을 포함한다. 산질화물의 예로는 산질화 실리콘, 산질화 알루미늄, 산질화 텅스텐, 산질화 탄탈륨, 산질화 티타늄, 및 알루미늄 티타늄 산질화물을 포함한다. 상기 전구체 층은 슬롯-다이 코팅, 딥-코팅, 스핀-코팅, 분무-코팅, 테이프-캐스팅, 원자층 증착, 플라즈마-강화 화학 기상 증착, 화학 기상 증착, 분자 빔 에피택시, 증발 증착, 및 스퍼터 증착을 포함하는, 그러나 이에 제한되지 않는, 종래의 형성 및/또는 증착 공정을 사용하여 형성될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 전구체 층이 질화물인 경우, 전구체 질화물층은 질소 소스를 함유하는 분위기에서 기관을 가열하여 형성될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 질소 소스는 암모니아, 질소 가스, 화학적으로 활성 질소 중 (예를 들어, 메틸아민 또는 디메탈아민) 및 이의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 분위기는 암모니아 및 질소 가스의 혼합물일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 층은 그 위에 형성된 전구체 층을 갖는 기관이 적층이 않도록 접착제의 사용 없이 형성/침착된다.

[0014] 몇몇 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 고체층으로 형성된다. 다른 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 액체, 반-액체, 또는 용액으로 침착되고 및 그 다음 용융 단계 (10)전에 고체화된다. 예를 들어, 형성된 전구체 층은 졸 겔 용액으로 적용될 수 있고, 그 다음 층을 고체화하기 위해 어닐링된다.

[0015] 몇몇 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 복수의 개별적으로 형성된 전구체 층들을 포함한다. 복수의 개별 층들은, 예를 들어, 졸 겔을 사용하는 경우, 여러 번 형성/침착 공정을 반복하여 형성될 수 있다. 다른 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 기관상에 형성/침착된 단일 층이다. 몇몇 구체 예에서, 단일 층 또는 복수의 층이든 간에, 형성된 전구체 층의 두께는, 형성된 전구체가 결정화되는 경우 머드 균열을 방지하도록 조절된다. 몇몇 구체 예에서, 단일 층 또는 복수의 층이든 간에, 형성된 전구체 층은, 얇고, 약 2,000 nm 이하, 1,900 nm 이하, 1,800 nm 이하, 1,700 nm 이하, 1,600 nm 이하, 1,500 nm 이하, 1,400 nm 이하, 1,300 nm 이하, 1,200 nm 이하, 또는 1,100 nm 이하, 1,000 nm 이하, 약 900 nm 이하, 약 800 nm 이하, 약 700 nm 이하, 약 600 nm 이하, 약 500 nm 이하, 약 400 nm 이하, 또는 약 300 nm 이하의 두께를 갖는다.

[0016] 용융 단계 (10)는 기관의 표면에 형성된 층의 국부적인 국소 가열 단계를 포함할 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 용융 국부적인 국소 가열은, 하부 기관의 가열 및/또는 용융을 최소화하면서 층을 용융시키기 위해 층의 상부에 열을 향하게 하는 것을 의미한다. 국부적인 국소 가열은, 예를 들어, 오픈 또는 가열로에 기관을 놓아, 열을 전체 층과 기관에 향하게 하는 단계를 포함하는 것으로 의도되지 않는다. 몇몇 구체 예에서, 층의 국부적인 국소 가열은 토치 또는 레이저를 사용하여 달성될 수 있다. 토치 및 레이저는 기관 외에 전구체 층에 열의 적용을 조절하는 것을 가능하게 한다. 대표적인 레이저는 엑시머 레이저, 펄스 레이저, 피코초 레이저, 화학 레이저 및 이산화탄소 레이저를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 사용된 토치의 타입은 전구체 층을 용융시키기 위해 필요한 토치 화염 (torch flame)의 온도에 의존한다. 토치 화염은 연료 및 산화제의 혼합물일 수 있다. 대표적인 연료는 아세틸렌, 부탄, 일산화탄소, 에탄, 수소, MAPP (메틸 아세틸렌 및 프로파디엔), 메탄,

천연가스, 프로판 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 대표적인 산화제는 산소, 공기, 아산화질소, 할로젠, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 대표적인 토치 화염은 MAPP (메틸 아세틸렌 및 프로파디엔)-공기 화염, 프로판-공기 화염, 또는 수소-산소 화염을 포함할 수 있다. 화염에 사용된 가스는 화염에 대해 원하는 온도에 도달하도록, 예를 들어, 연료 대 산화제 비를 조정하여 조정될 수 있다. 적용된 열의 온도는, 적어도 층의 용융 온도이고, 층 물질의 함량에 의존한다. 몇몇 구체 예에서, 용융 단계 동안 적용된 열의 온도는 약 1,500℃ 내지 약 3,500 ℃의 범위이다. 대표적인 층에 대한 용융점은, 산화알루미늄에 대해 2,030-2,050℃, 스피넬에 대해 2,135℃, 산화 탄탈륨에 대해 1,872℃, 산화크롬에 대해 2,435℃, 및 질화 탄탈륨에 대해 3,090℃를 포함한다.

[0017] 몇몇 구체 예에서, 용융 단계 (10)의 국부적인 국소 가열은 하부 기관의 간접 가열/용융을 최소화하기 위해 빠르게 발생한다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, 전구체 층을 용융하는데 필요한 국부적인 국소 가열은, 약 2 minutes 이하, 약 1 minute 이하, 약 50 seconds 이하, 약 40 seconds 이하, 약 30 seconds 이하, 약 20 seconds 이하, 약 10 seconds 이하, 또는 약 5 seconds 이하의 지속기간 동안이다. 몇몇 구체 예에서, 국부적인 국소 가열은 약 2 cm/sec 이하, 약 1.75 cm/sec 이하, 약 1.5 cm/sec 이하, 약 1.25 cm/sec 이하, 약 1 cm/sec 이하, 약 0.75 cm/sec 이하, 약 0.5 cm/sec 이하, 또는 약 0.25 cm/sec 이하의 속도로 적용된다. 몇몇 구체 예에서, 열원 (heat source)은, 전구체 층 섹션 구간에 걸쳐, 로봇 래스터링 (robotic rastering)과 같은, 제어된 방식으로 이동될 수 있고, 여기서 각 섹션은 전술된 지속기간 동안 열원에 노출된다. 형성된 전구체 층의 국부적인 국소 가열과 연관된 빠른 가열은 하부 기관의 손상 또는 뒤틀림을 최소화 및/또는 방지한다. 몇몇 구체 예에서, 열원 및 전구체 층 사이의 거리는 또한 하부 기관의 손상 또는 뒤틀림을 최소화 및/또는 방지하기 위해 조정될 수 있다.

[0018] 냉각 단계 (20)는 내-스크래치성 결정화 층 (16)을 형성하기 위해 용융된 층을 결정화 및 치밀화시키는 단계를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 용융 층은 주변 공기에서 냉각된다. 몇몇 구체 예에서, 상기 용융 층을 냉각하는 속도는 조절될 수 있다. 내-스크래치성 결정화 층 (16)은 약 5 GPa 이상, 약 10 GPa 이상, 약 15 GPa 이상, 약 20 GPa 이상, 약 25 GPa 이상, 또는 약 30 GPa 이상의 경도를 가질 수 있다. 상기 경도는 다이아몬드 베르코비치 팁 (Berkovich tip)을 사용하여 나노압입 (nanoindentation)에 의해 측정될 수 있다. Agilent G2000 나노압입자로 실행된 바와 같은 연속 강성 방법 (stiffness method)은 사용될 수 있고, 여기서 작은 사인 곡선 변위 신호 (sinusoidal displacement signal) (45Hz에서 1nm 진폭)은 팁이 결정화 층으로 로딩됨에 따라 팁상에 중첩된다. 이 시험 방법은 하부 기관의 영향 없이 결정화 층 자체의 특성을 분리 및 추출하기 위해 압입 깊이의 함수에 따라 경도 및 탄성률의 연속적인 결정을 가능하게 한다. 몇몇 구체 예에서, 결정화 층은 전구체 층보다 더 큰 경도/내스크래치성을 갖는다.

[0019] 몇몇 구체 예에서, 용융 단계 (10) 및 냉각 단계 (20)의 공정은 연속적 공정의 일부일 수 있다. 예를 들어, 형성된 전구체 층을 갖는 기관은 몰로 제공될 수 있고, 용융 스테이션 (melting station) 및 냉각 스테이션을 통해 펼쳐지고 및 이동되며, 및 그 다음 결정화 층이 형성되자마자 다시 권취된다. 다른 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 기관이 몰로 제공되고, 및 공정이 형성된 전구체 층을 형성하기 위해 침착 또는 형성 스테이션을 포함하도록 연속 공정의 일부로서 형성될 수 있다.

[0020] 몇몇 구체 예에서, 결정화 층 (16)은 투명할 수 있고, 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 87% 이상, 약 90% 이상, 약 93% 이상, 또는 약 95% 이상의 광 투과율을 가질 수 있다. 투명한 투명 결정화 층은, 기관 (14)이 전자 장치용 디스플레이 기관 또는 이동 전자 장치용 커버 기관인 적용에 대해 유용하고, 여기서 결정화 층 및 기관을 통해 볼 수 있는 기능은 필수적이다. 다른 구체 예에서, 결정화 층은 착색될 수 있고, 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서 약 75% 미만의 광 투과율을 갖는다.

[0021] 몇몇 구체 예에서, 결정화 층은 얇고, 약 2,000 nm 이하, 1,900 nm 이하, 1,800 nm 이하, 1,700 nm 이하, 1,600 nm 이하, 1,500 nm 이하, 1,400 nm 이하, 1,300 nm 이하, 1,200 nm 이하, or 1,100 nm 이하, 1,000 nm 이하, 약 900 nm 이하, 약 800 nm 이하, 약 700 nm 이하, 약 600 nm 이하, 약 500 nm 이하, 약 400 nm 이하, 또는 약 300 nm 이하의 두께를 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 결정화 층의 두께는, 결정화 층이 원하는 밀도 및 순도를 갖는 것을 보장하도록, 전구체 층의 두께를 조절하여, 조절된다. 결정의 밀도 또는 압축도 (compactness)는 결정화 층의 내스크래치성 및 경도에 영향을 미친다 - 결정들 사이의 간격이 작을수록, 내스크래치성은 크다. 전구체 층 및 결정화 층이 두꺼울수록, 기관이 충분히 가열될 기회가 더 많아서 기관으로부터의 원자가 용융된 전구체 층으로 이동하여, 이에 의해 결정화 층의 순도를 낮춘다. 몇몇 구체 예에서, 결정화 층은 약 90 wt% 이상, 약 95 wt% 이상, 약 97 wt% 이상, 약 99 wt% 이상, 약 99.5 wt% 이상 또는 약 99.9 wt%인 원하는 결정의 순도를 가질 수 있다.

- [0022] 몇몇 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 형성된 전구체 층이 용융 단계 (10) 및 냉각 단계 (20)에 적용된 후에 비결정질 및 결정화된다. 몇몇 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 결정질이지만, 형성된 전구체 층이 용융 단계 (10) 및 냉각 단계 (20)에 적용된 후에 다른 형태로 결정화된다. 몇몇 구체 예에서, 형성된 전구체 층은 산화알루미늄, 예를 들어, 비결정질 산화알루미늄이고, 이는 또한 커럼덤으로 알려진, 알파-산화알루미늄을 형성하기 위해 결정화된다. 몇몇 구체 예에서, 커럼덤은 투명하고, 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 87% 이상, 약 90% 이상, 약 93% 이상, 또는 약 95% 이상의 광 투과율을 갖는다. 다른 구체 예에서, 형성된 전구체 층 및 결정화 층은 마그네슘 알루미늄 산화물, 산화탄탈륨, 산화크롬, 또는 산화티타늄 (루틸)의 다른 형태이다.
- [0023] 몇몇 구체 예에서, 산화알루미늄층은 졸 겔로부터 기판상에 형성되고 및 커럼덤으로 결정화된다. 이러한 구체 예에서, 졸 겔은 알루미늄 염, 예를 들어, 극성 비양성자 용매, 예를 들어, 디메틸포름아미드 (DMF) ("용액 A")에 분산된 알루미늄 알콕사이드, 또는 염화 알루미늄으로 형성될 수 있다. 용액 A는 약 0.25 M, 약 0.5 M, 약 1 M, 약 1.5 M, 약 2 M, 약 2.5 M, 약 3 M, 약 3.5 M, 약 4 M, 약 4.5 M, 약 5 M, 이상의 몰농도를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 용액 A는 DMF에 염화 알루미늄의 1M 용액일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 용액 A는 용액 B와 혼합하여 졸 겔을 형성할 수 있다. 용액 B는, 극성 비양성자 용매, 예를 들어, DMF에 분산된, 염화 염 (chloride salt), 예를 들어, 염화 갈륨 또는 염화크롬, 알콕사이드, 산, 예를 들어, 질산, 또는 염기를 포함할 수 있다. 용액 B는 약 0.25 M, 약 0.5 M, 약 1 M, 약 1.5 M, 약 2 M의 몰 농도를 가질 수 있다. 용액 A 및 B는 원하는 알루미늄 농도를 달성하기 위해 혼합될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, 용액 A는 DMF에 염화 알루미늄의 1M 용액일 수 있고, 용액 B는 DMF에 염화크롬의 0.25M 용액일 수 있다. 다른 구체 예에서, 용액 A는 DMF에 염화 알루미늄의 1M 용액일 수 있고, 용액 B는 DMF에 질산의 1M 용액일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 졸 겔 용액은 또한 용융 단계 (10)에 요구된 용융 온도를 낮추고 및 결정화를 향상시키기 위해, 시드 작용제 (seed agents) 또는 화학제, 예를 들어, 알루미늄 또는 갈륨 시드 나노입자를 함유할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 졸 겔 용액은 또한 결정화 층에서 증가된 정도 및 감소된 마찰 계수를 촉진하기 위해 그래핀, 단일-벽 탄소 나노튜브 (swcnt), 다중-벽 탄소 나노튜브 (mwcnt), 반도체 나노 입자 또는 금속 나노 입자를 함유할 수 있다.
- [0024] 졸 겔 용액이 사용되는, 몇몇 구체 예에서, 졸 겔 용액은 슬롯-다이 코팅, 스핀-코팅, 스프레이-코팅, 딥-코팅, 또는 테이프-캐스팅을 포함하는, 그러나 이에 제한하지 않는, 종래의 침착 기술을 사용하여 기판에 침착될 수 있다. 침착 후, 졸 겔 용액은, 나중에 용융되고 냉각되어 결정화 층 (16)을 형성하는, 고체 형성된 전구체 층을 형성하기 위해 어닐링될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 졸-겔 용액 침착 및 어닐링의 공정은 형성된 전구체 층의 두께를 증가시키기 위해 한번 이상 반복될 수 있다.
- [0025] 실시 예
- [0026] 다양한 구체 예는 하기의 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다.
- [0027] 실시 예 1
- [0028] DMF에 1M 염화 알루미늄 용액을 포함하는 졸 겔은 HPFS® 유리 기판상에 침착되고, MAPP/공기 화염으로 약 2,000 °C로 가열하여 층을 어닐링시킨다. 이 공정은 5층의 용액이 침착되고 어닐링될 때까지 반복된다. 이는 150 nm 내지 200 nm의 두께를 갖는 유리 기판상에 비결정질 산화알루미늄층을 결과한다. 산화알루미늄층은 그 다음 산화알루미늄층을 용융시키기 위해 수동 이동의 체크 박스 타입에서 대략 30초 동안 주변 환경 조건하에서 수소/산소 화염으로 약 3200°C로 국부적으로 가열된다. 용융된 산화알루미늄층은 그 다음 냉각되고, 150 nm 내지 200 nm의 두께를 갖는 알파 산화알루미늄 (커럼덤)으로 결정화된다. 커럼덤의 존재는 GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction)을 사용하여 확인된다. 도 3은 커럼덤의 존재를 나타내는 2-Theta (degrees) 대 세기 (count)의 플롯으로서 GIXRD 분석의 플롯이다.
- [0029] 실시 예 2
- [0030] 1M 질산 용액과 1:1의 비율로 혼합된 DMF 내에 1M 염화 알루미늄 용액을 포함하는 졸 겔은, EAGLE XG® 유리 기판상에 스핀 코팅되고, 및 MAPP/공기 화염으로 약 2,000°C로 가열되어 층을 어닐링시킨다. 이 공정은 15층의 용액이 침착되고 어닐링될 때까지 반복된다. 이는 1,000nm 내지 1200nm의 두께를 갖는 유리 기판상에 비결정질 산화알루미늄층을 결과한다. 산화알루미늄층은 그 다음 산화알루미늄층을 용융시키기 위해 수동 이동의 체크 박스 타입에서 대략 30초 동안 주변 환경 조건하에서 수소/산소 화염으로 약 3200°C로 국부적으로 가열된다. 용융된 산화알루미늄층은 그 다음 냉각되고, 1,000 내지 1,200nm의 두께를 갖는 알파 산화알루미늄 (커럼덤)으로 결정화된다. 커럼덤의 존재는 GIXRD (Grazing incidence X-ray Diffraction)를 사용하여 확인된다. 4는 플라이트

(mullite) 뿐만 아니라 커럼덤의 존재를 나타내는 2-Theta (degrees) 대 세기 (count)의 플롯으로서 GIXRD 분석의 플롯이다. 그러나, 수소/산소 화염의 고열로 인해 유리 기판은 부분적으로 용융되었고, 결정의 입자 크기가 커져 실시 예 1에서 형성된 결정화 층보다 더 흐릿한 결정화 층을 결과한다. 비결정질 산화알루미늄층이 두꺼울수록, 비결정질 산화알루미늄층을 용융하기 위해 필요한 열량이 많아지고 유리 기판이 용융될 가능성이 높아지는 것으로 믿어진다. 또한, 증가된 두께 및 열 증가는 커럼덤의 일부가 물라이트로 전환되게 하고, 이는 결정화 층의 흐릿함을 부가시키는 것으로 믿어진다.

[0031] 상기 공정은 반복되어 대략 300 nm (5층), 대략 500 nm (10층), 및 대략 900 nm (16층)의 비결정질 산화알루미늄층을 형성한다. 500nm 이하의 비결정질 산화알루미늄층은 최종 커럼덤 필름의 기판 구조 또는 순도에 큰 영향을 미치지 않으면서 유리 상에 비결정질 산화알루미늄층의 용이한 용융을 가능하게 하는 것으로 확인되었다. 유리 기판의 연화 또는 용융과 결정화 층의 두께 사이의 균형은 특히 스크래치 내는 것이 어려운 투명 커럼덤의 외부층을 갖는 유리 기판을 결과한다.

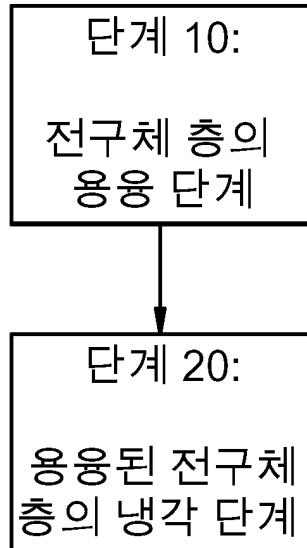
[0032] 실시 예 3

[0033] 14층의 커럼덤 필름 및 6층의 커럼덤 필름은 실시 예 1의 공정에 따라 형성된다. 16층 커럼덤 필름은, 도 5에서 나타낸 바와 같이, 매크로-스케일 (200 μm 및 100 μm) 및 마이크로-스케일 (50 μm 및 20 μm) 모두에서 상당한 머드-균열을 나타낸다. 그러나, 6층 커럼덤 필름은, 도 6에서 나타낸 바와 같이, 상당히 적은 머드-균열을 나타낸다. 따라서, 커럼덤 층의 두께는 커럼덤 층을 가로지르는 표면 경도 변동성에 영향을 미치며, 두꺼운 층은 더 큰 변동성을 갖는다.

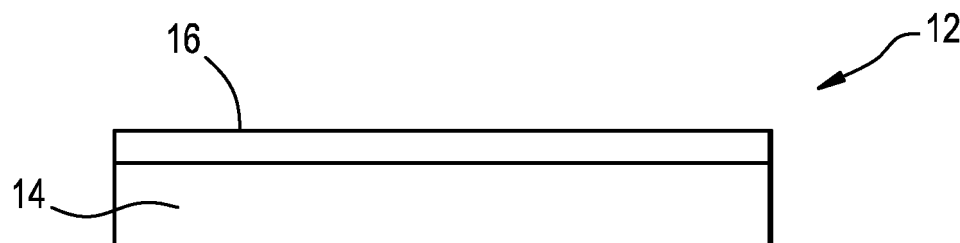
[0034] 본 발명의 사상 또는 범주를 벗어나지 않고 다양한 변경 및 변화가 이루어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다.

도면

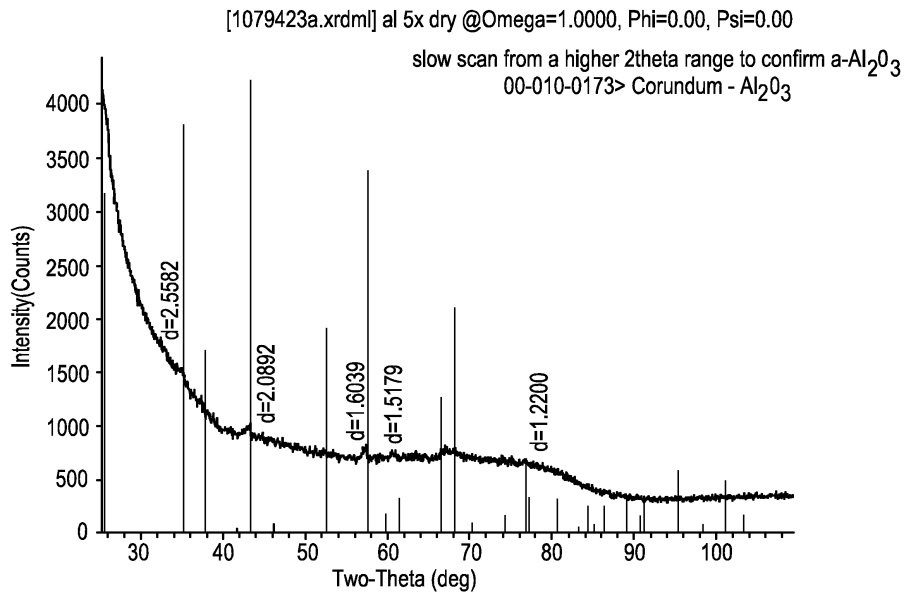
도면1



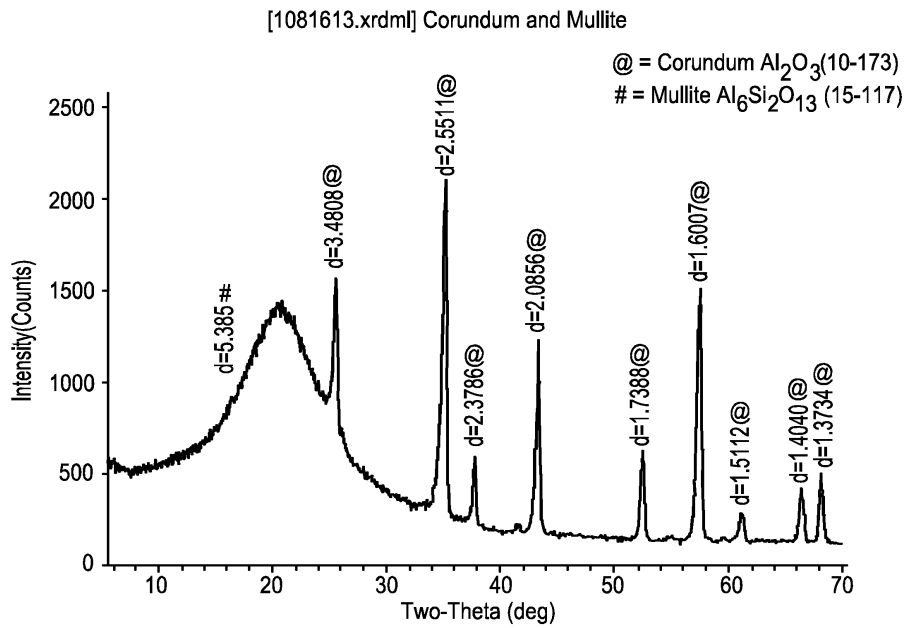
도면2



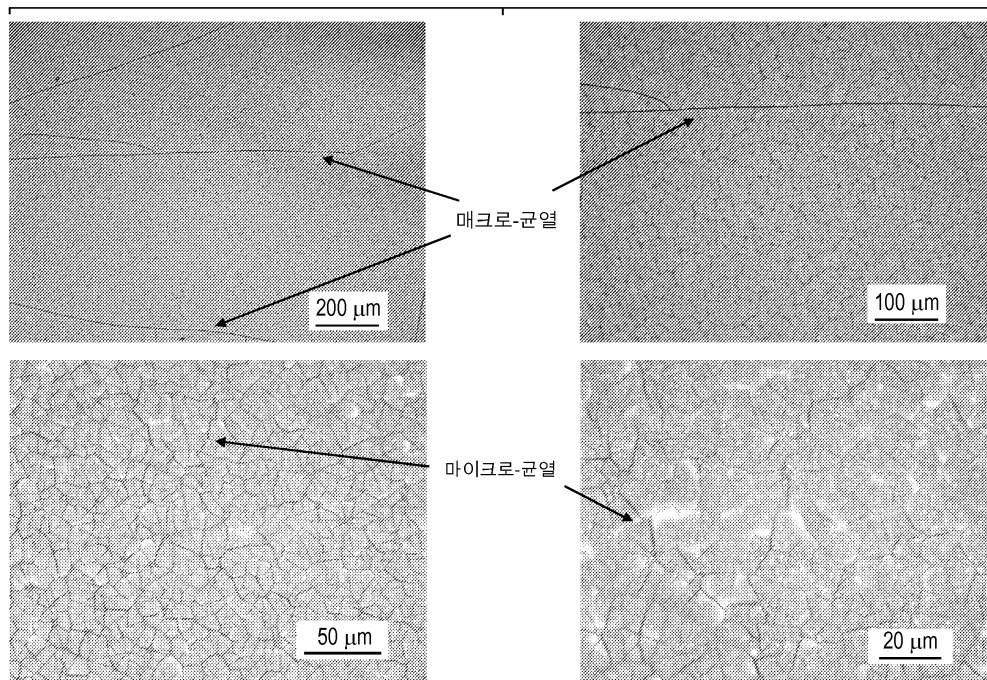
도면3



도면4



도면5



도면6

