



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월10일
 (11) 등록번호 10-1361224
 (24) 등록일자 2014년02월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/32 (2006.01) *C23C 14/28* (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7004861(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2006년01월19일
 심사청구일자 2013년02월26일
- (85) 번역문제출일자 2013년02월26일
- (65) 공개번호 10-2013-0027584
- (43) 공개일자 2013년03월15일
- (62) 원출원 특허 10-2007-7024393
 원출원일자(국제) 2006년01월19일
 심사청구일자 2011년01월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/CH2006/000042
- (87) 국제공개번호 WO 2006/099754
 국제공개일자 2006년09월28일
- (30) 우선권주장
 1289/05 2005년08월03일 스위스(CH)
 518/05 2005년03월24일 스위스(CH)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2000129445 A*
 JP2002254228 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 오를리콘 트레이딩 아크티엔게젤샤프트, 트뤼프바흐
 스위스연방공화국 9477 트뤼프바흐 하우스프스트
 라셰 53
- (72) 발명자
 람, 쥐르겐
 스위스, 체하-7304 마이엔펠트, 뮐레빈테슈트라세
 12
 비트리히, 베노
 스위스, 체하-7310 바트 라가즈, 라인슈트라세 13
 칼스, 울프강
 오스트리아, 아-6800 펠트키르히, 암 오베렌 리겔
 54
- (74) 대리인
 김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 34 항

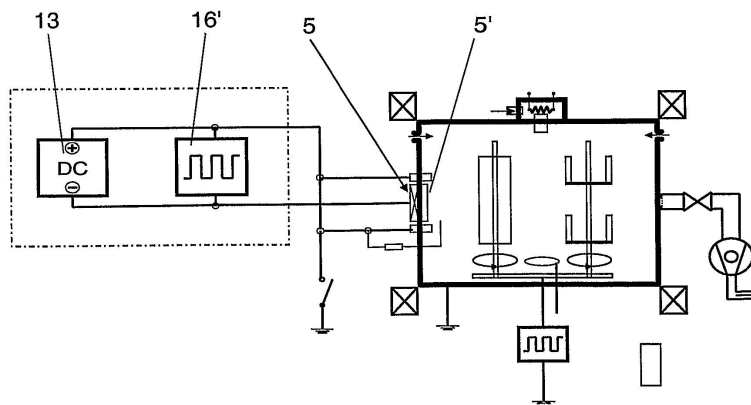
심사관 : 이한욱

(54) 발명의 명칭 경질 재료층

(57) 요약

본 발명은 아크 PVD법을 통해 기능층(32)으로서 공작물(30)에 증착되는 경질 재료층에 관한 것이다. 이 층은 주로 전기 절연성 산화물 및 원소주기율표의 IV, V, VI 아족의 전이 금속의 금속(Me)들 중 적어도 하나 및 Al, Si, Fe, Co, Ni, Co 또는 Y를 포함하며 기능층(32)는 불활성 가스 또는 할로젠을 포함하지 않는다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

불활성 기스와 할로젠 기스가 거의 없는 대기 속에서 아크 증발법(arc evaporation)에 의해 증착된 기능층(32)으로서 공작물(30) 위에 증착된 경질 재료층에 있어서, 상기 층은 전이 금속 Zr, Cr, Mo 및 Al, Si, Fe, Co, Ni 및 Y 금속 중 하나 이상의 금속(Me)의 전기 절연성 산화물 층이고, 불완전하게 반응한 금속 응집물(conglomerate)을 포함하며, 불활성 기스와 할로젠 기스를 거의 포함하지 않는 경질 재료층.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 기능층(32)의 두께가 0.5 μm 내지 12 μm인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 4

제1항에 있어서, 기능층(32)이 알루미늄 금속 혼합 산화물 층인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 5

제4항에 있어서, 금속이 크롬인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 6

제5항에 있어서, 층에서 금속 크롬의 비율이 5 내지 80At%인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 7

제1항에 있어서, 기능층(32)이 화학양론적 알루미늄 산화물 층인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 8

제1항에 있어서, 기능층(32)이 그 위에 있는 하나 이상의 커버층(35)을 포함하는 최외부층 또는 추가의 지지층을 형성하는 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 9

제1항에 있어서, 기능층(32)이 800℃를 초과하는 내온성을 가지며 화학적으로 내성이 있는 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 10

공작물(30)이 공구 또는 기계 부품인 것을 특징으로 하는, 제1항에 따르는 경질 재료층을 갖는 공작물.

청구항 11

제10항에 있어서, 기능층(32)과 공작물(30) 사이에 중간층(31)을 형성하는 다른 층이 배치되며, 이 층이 접착층(31)을 형성하고, 이 층이 전이금속 Zr, Cr, Mo 및 Al, Si, Fe, Co, Ni 및 Y 중 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 12

제11항에 있어서, 중간층(31)의 금속이 금속 N, C, O, B의 화합물 또는 이의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 13

제11항에 있어서, 중간층(31)의 층 두께가 0.05 내지 5 μ m인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 14

제10항에 있어서, 층들 중 하나 이상이 전이층(34)으로서 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 15

제10항에 있어서, 층들 중 하나 이상이 다중 층 시스템(33)으로서 서로 다른 재료 조성으로 형성되며, 복수의 층(33)이 주요 조성물과 관련하여 교호로 반복되고, 다중 층 시스템(33)이 3개 이상의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 16

제15항에 있어서, 층 시스템의 반복되는 층 순서쌍이 교호로 재료 조성물을 변화시키는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 17

제15항에 있어서, 층 시스템의 반복되는 층 순서쌍이 교호로 AlCrN 및 AlCrO의 재료 조성물을 함유하며, 당해 조성물을 화학양론적 조성물로 함유하는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 18

제15항에 있어서, 층 시스템의 반복되는 층 순서쌍이 교호로 AlZrN 및 AlZrO의 재료 조성물을 함유하며, 당해 조성물을 화학양론적 조성물로 함유하는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 19

제15항에 있어서, 다중 층 시스템(33)이 20개 이상 500개 이하의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 20

제15항에 있어서, 다중 층 시스템(33)의 하나의 층의 층 두께가 0.01 내지 0.5 μ m인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 21

제1항에 있어서, 공작물(30)이 금속 재료로부터 제조된 공작물(30)인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 22

제1항 또는 제21항에 있어서, 공작물(30)이 절삭 공구, 성형 공구, 사출성형 공구 또는 천공 공구인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 23

제1항 또는 제21항에 있어서, 공작물(30)이 스로 어웨이 팁(throw away tip; indexable insert)인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 24

제1항 또는 제21항에 있어서, 층의 평균 조도(R_a)가 0.2 μ m 이상인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제6항에 있어서, 층에서 금속 크롬의 비율이 10 내지 60At%인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 29

제8항에 있어서, 커버층(35)이 내마모층(35)인 것을 특징으로 하는 경질 재료층.

청구항 30

제10항에 있어서, 공작물(30)이 스로 어웨이 텃인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 31

제12항에 있어서, 중간층(31)의 금속이 N을 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 32

제13항에 있어서, 중간층(31)의 층 두께가 0.1 내지 0.5 μm 인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 33

제14항에 있어서, 층들 중 하나 이상이 기능층(32) 또는 중간층(31)인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 34

제14항에 있어서, 층들 중 하나 이상이 금속으로부터 질화물을 거치고/거치거나 질화물로부터 질소 산화물로 및 산화물까지 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 35

제15항에 있어서, 층들 중 하나 이상이 기능층(32)인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 36

삭제

청구항 37

제17항에 있어서, 화학양론적 조성물이 AlCrN 및 AlCrO₃인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 38

제18항에 있어서, 화학양론적 조성물이 AlZrN 및 AlZrO₃인 것을 특징으로 하는 공작물.

청구항 39

제20항에 있어서, 다중 층 시스템(33)의 하나의 층의 층 두께가 0.02 내지 0.1 μm 인 것을 특징으로 하는 공작물.

명세서

기술분야

본 발명은 청구항 1의 상위개념에 따른 산화 아크 PVD 기능층(32)으로서 공작물(30)에 증착된 경질 재료층에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 전기 펄스의 공급에 의한, 스파크 음극이라고도 불리는 아크 증발원을 가동하는 것은 이미 오래전부터 종래 기술에서 공지되어 있다. 아크 증발원을 이용하여 높은 증발률과 이로써 높은 증착률을 코팅 시 경제적으로 달성할 수 있다. 추가로, 이러한 유형의 공급원의 구조는 기술적으로 비교적 간단하게 구현할 수 있다. 이러한 공급원은 전형적으로 약 100A 이상의 범위의 전류 및 수 볼트 내지 수십 볼트 범위의 전압에서 작동하는데, 이는 비교적 저비용의 직류 전원을 통해 구현할 수 있다. 이러한 공급원의 주요한 단점은 음극점(cathode spot)의 부근에서 타겟 표면에 매우 빠르게 진행되는 용융이 발생하며, 이로 인해 액적(液滴)이라고도 불리는 드롭렛(droplet)이 형성되는데, 이러한 액적은 스패터(spatter)로서 방출되고 공작물 위에 응축되며, 결과적으로 층 특성에 불리하게 영향을 끼친다. 예를 들어 이로 인해 층 구조가 불균질해지고 표면 조도가 악화된다. 층 품질에 높은 요건이 요구되는 경우, 이러한 방식으로 제조된 층은 대개 상업적으로 사용할 수 없다. 따라서 아크 증발원을 전원(電源)의 순수한 펄스 모드에서 가동함으로써 이러한 문제를 경감하려고 이미 시도된 바 있다. 하지만 현재까지는 이를 통해 스패터 형성에서 별로 나아진 게 없었다.
- [0003] 반응성 플라즈마 속의 금속 타겟으로부터 화합물을 증착하기 위해 반응 가스를 사용하는 것은 현재까지 오로지 전기 전도성 층의 제조에만 한정되었다. 예를 들어 반응 가스로서 산소가 사용되는 산화물과 같은 비전도성, 즉 유전성 층의 제조에 있어서 이러한 스패터 형성의 문제가 더욱 두드러지게 나타난다. 양극 및 진공 공정 시스템의 다른 부분과 같은 대향 전극(counter electrode)과 아크 증발기의 타겟 표면을 비전도성 층으로 재코팅하는 것은 아크 방전의 완전히 불안정한 상태를 야기하고 아크의 소실(消失)을 초래한다. 이러한 경우에는 아크를 항상 다시 점화해야 하거나 또는 이로 인해 공정 진행이 불가능해진다.
- [0004] 유럽 특허공보 제0 666 335 B1에는, 아크 증발기를 이용하여 순수한 금속 재료를 증착할 때 스패터 형성을 감소시키기 위해 DC 기본 전류를 낮추도록 직류에 펄스 전류를 중첩시키는 것이 제안되어 있다. 이러한 경우에는 5000A 이하의 펄스 전류가 필요한데, 이러한 전류는 100Hz 내지 50kHz 범위의 비교적 낮은 펄스 주파수에서 캐패시터 방전과 함께 발생한다. 이런 방법은 아크 증발원을 이용한 순수한 금속 타겟의 비반응성 증발 시 액적 형성을 방지하기 위해 제안되어 있다. 비전도성, 유전성 층의 증착을 위한 해결 방법은 당해 문헌에는 설명되어 있지 않다.
- [0005] 아크 증발원을 이용한 반응성 코팅의 경우에는 특히 절연층의 제조시 반응성과 공정 안정성이 부족하다. 다른 PVD 공정(예를 들어 스퍼터링)과는 달리, 절연층은 전기 전도성 타겟을 사용하는 경우에만 아크 증발원을 통해 제조가 가능하다. 스퍼터링 공정에서 일반적인 바와 같이 고주파수를 이용한 작업은 고주파수로 고전류 전원을 가동할 수 있는 기술의 부재로 인해 현재까지 불가능했다. 펄스 전원을 이용한 작업은 선택사항으로 보인다. 하지만 전술한 바와 같이 스파크가 항상 반복적으로 점화되어야 하거나 또는 스파크가 꺼지지 않도록 펄스 주파수를 너무 높게 선택해야 한다. 이러한 사항은, 독일 특허 제3901401호에 기재되어 있는 바와 같이, 예를 들어 흑연과 같은 특수 재료의 사용시 타당한 것으로 간주된다. 하지만 흑연은 절연체가 아니라, 통상적인 금속보다도 불량한 전도성이더라도 전기 전도성이라는 점에 유의해야 한다.
- [0006] 산화된 타겟 표면에서는 기계적 접촉 및 DC 전원을 통한 새로운 점화가 불가능하다. 반응성 아크 증발에서의 본질적인 문제점은 타겟 및 양극 또는 양극으로서 연결된 코팅 챔버에서 절연층을 코팅하는 것이다. 이러한 절연 코팅은 이의 형성 과정 도중에 스파크 방전의 연소 전압(burn voltage)을 증가시키며, 증가된 스패터와 방전을 발생시켜 불안정한 공정을 야기하는데, 이는 스파크 방전의 중단으로 이어진다. 타겟의 코팅 시 전도성 표면을 감소시키는 섬 성장(island growth)이 동반된다. 매우 희석된 반응 가스(예를 들어 아르곤/산소 혼합물)는 타겟에서의 성장을 지연시킬 수 있지만, 원칙적으로 공정 안정성의 문제점을 해결할 수 없다. 미국 특허 제 5,103,766호에 설명되어 있는 바와 같이 매번 새로 점화하면서 음극과 양극을 교호(交互)로 가동하자는 제안은 공정 안정성에는 기여하지만 스패터 형성을 증가시킨다.
- [0007] 펄스화된 전원에 의한 해결 방안은 반응성 스퍼터링에서 적용될 수 있지만, 전형적인 스파크 증발에서는 적용할 수 없다. 그 이유는, 전원 공급을 중단하는 경우, 글로우 방전(glow discharge)이 스파크보다 더 오래 지속되기 때문이다. 타겟을 절연층으로 코팅할 때의 문제점을 해결하기 위해, 절연층을 제조하기 위한 반응성 공정에서 반응 가스 입구가 타겟으로부터 분리되거나(이런 경우에는 기관 온도가 산화 반응이 가능할 정도의 기관 온도에 도달할 때만 공정 반응성이 보장된다) 또는 스패터와 이온화된 부분의 분리가 이루어지고(소위 필터드 아크/filtered arc), 필터링 후에 반응 가스는 이온화된 증기에 첨가된다.
- [0008] 이외에도 기관의 열 부하에 대한 추가적인 감소 또는 수치화 가능성 및 음극 스파크 코팅 시 저온 공정의 가능성에 대한 요구가 존재한다.
- [0009] 국제 공개공보 제03/018862호에는 플라즈마 소스의 펄스 모드가 기관의 열 부하(thermal loading)를 줄이는 가

능한 해결 방법으로 설명되어 있다. 하지만 이의 적용 분야는 스퍼터 공정 분야로 한정된다. 스파크 증발에 대한 관련성이 존재하지 않는다.

[0010] 경질 재료 코팅 분야에서는 상응하는 경도, 접착성을 갖는 산화 경질 재료에 대한 요구 및 이런 재료를 원하는 마모 특성에 상응하게 제조하는 가능성에 대한 요구가 이미 오래 전부터 있었다. 이와 관련하여 알루미늄 산화물, 특히 알루미늄크롬 산화물이 중요한 역할을 할 수 있다. 현재까지 PVD(Physical Vapor Deposition/물리적 기상 증착) 분야에서 종래 기술은 주로 감마 및 알파 알루미늄 산화물의 제조에 집중되었다. 대부분의 방법은 공정 신뢰성 및 비용적 측면에서 상당한 단점을 갖는 듀얼 마그네트론 스퍼터링이다. 일본 특허는 공구와 접촉되는 층 시스템에 더욱 집중하며 예를 들어 아크 이온 플레이팅 공정(arc ion plating process)을 제조 방법으로 언급하고 있다. 알파 알루미늄 산화물을 증착하는 방법에 대한 일반적인 요구가 존재한다. 하지만 일반적인 PVD법에서는 이런 구조를 유지하기 위해, 700℃ 또는 그 이상의 기판 온도를 필요로 한다. 몇몇 사용자는 핵생성 층(nucleation layer)를 통해 이런 높은 온도를 억제하려고 시도한다(Al-Cr-O 시스템, TiAlN의 산화). 하지만 이는 아무 제약없이 공정을 더욱 저렴하게 하거나 신속하게 하지 않는다. 현재까지 아크 증발을 통해 알파 알루미늄 산화물 층을 만족스럽게 제조하는 것은 불가능한 것으로 간주된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 특히 반응성 공정을 통한 산화층의 제조와 관련하여 종래 기술이 갖는 단점은 다음과 같이 요약된다:
- [0012] 1. 아크 증발 음극 또는 아크 방전 양극과 반응 가스 입구가 포함된 기판 구역 사이가 공간적으로 분리되지 않은 경우에는, 절연층을 증착시키기 위한 안정한 공정 진행이 불가능하다.
- [0013] 2. 스패터 문제에 대한 원리적인 해결 방법이 존재하지 않는다: 응집물(스패터)이 완전히 반응하지 않으며, 금속 성분이 층에서 발생하고, 층 표면에서 증가된 조도(粗度)가 나타나며, 화학양론적 조성 및 층 구조의 균질성이 파괴된다.
- [0014] 3. 기판의 열 부하가 고온 상(high temperature phase)에 의한 산화물의 제조에 대하여 불충분하게 너무 크므로, 저온 공정을 구현할 가능성이 불충분하다.
- [0015] 4. 절연층을 위한 평탄하게 경사진 중간층을 아크 증발을 통해 제조하는 것이 현재까지 불가능했다.
- [0016] 스퍼터링에 비해 음극 스파크를 통한 코팅은 주로 증발 공정과 관련이 있다.
- [0017] 고온의 음극점과 이의 주변부 사이의 전이부에서 원자 크기가 아닌 부분이 비말동반(飛沫同伴)하는 것으로 추측한다. 이러한 응집물(conglomerate)가 기판에 충돌하고, 그 결과 스패터에서 완전히 반응할 수 없는 거친 층이 생성된다. 이러한 스패터의 억제 또는 파쇄는 현재까지 성공하지 못했으며, 반응성 코팅 공정에서는 더욱 그러하다. 예를 들어 산소 분위기에서 아크 증발원의 음극에는 스패터 형성을 증가시키는 경향이 있는 산화물 박층(薄層)이 추가로 형성된다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 목적은 종래 기술의 전술한 단점을 극복하는 것이다. 특히 본 발명의 목적은, 공정 시 증발된 재료 및 공정에 관여하는 반응 가스의 개선된 이온화를 통해 반응성을 증가시킴으로써 적어도 하나의 아크 증발원을 이용하여 개선된 특성을 갖는 층을 경제적으로 증착하는 것이다. 이러한 반응 공정, 특히 절연층을 제조하기 위한 반응 공정에서는 스패터의 크기와 빈도(頻度)가 감소된다. 또한 증발속도의 제어, 층 품질의 향상, 층 특성의 조절 가능성, 반응의 균질성 개선 및 증착된 층의 표면 조도 감소와 같은 개선된 공정 제어가 가능해진다. 이러한 개선은 특히 경사층 및/또는 합금의 제조에서도 중요하다. 절연층을 제조하기 위한 반응 공정에서 공정 안정성이 전반적으로 증가한다.
- [0019] 특히 산화 경질 재료층, 바람직하게는 거의 알파 및/또는 감마 구조를 갖는 알루미늄 산화물 층 및/또는 알루미늄 크롬 산화물 층의 경제적 증착을 가능하게 하는 아크 증발 공정이 구현된다.
- [0020] 이외에도 바람직하게는 700℃ 이하에서, 또한 개선된 공정 경제성에서도 저온 공정이 구현될 수 있다. 또한 장치 및 특히 펄스 모드를 위한 전원에 대한 비용을 낮게 유지할 수 있다. 상기 과제는 요구되는 각 적용 분야와는 무관하게 개별적으로 또는 이들의 조합으로 적용될 수 있다.

- [0021] 이러한 과정은 본 발명에 따라 아크 증발 PVD법으로 제조된 청구항 1에 따른 경질 재료층을 통해 달성된다. 증속항은 다른 바람직한 실시 형태를 정의한다.
- [0022] 이러한 과정은 본 발명에 따라 경질 재료층을 아크 PVD 기능층으로서 공작물에 증착함으로써 달성되고, 이런 층은 금속(Me) Al, Cr, Fe, Ni, Co, Zr, Mo, Y 중 적어도 하나로 구성되고 기능층이 2% 미만의 불활성 가스 및/또는 할로겐 농도를 갖는 전기 절연성 산화물로서 실질적으로 형성된다. 불활성 가스의 농도는 바람직하게는 0.1% 미만, 특히 0.05% 미만 또는 더욱 바람직하게는 0이고/이거나, 할로겐의 농도는 0.5% 미만, 특히 0.1% 미만 또는 더욱 바람직하게는 0이다. 불활성 가스는 가능한 한 적게 층에 삽입되어야 하며, 따라서 아크 증발 공정이 He, Ne, Ar과 같은 불활성 가스 성분 또는 F₂, Cl₂, Br₂, I₂와 같은 할로겐 가스 또는 CF₆과 같은 할로겐 함유 화합물 또는 이와 유사한 화합물이 포함되지 않은 오로지 순수한 반응 가스 또는 순수한 반응 가스 혼합물로 이루어져야 한다.
- [0023] 공지의 CVD 공정에서는 할로겐 가스가 사용되는데, 과도하게 높은 약 1100°C의 온도에서 할로겐 가스를 통해 층이 증착된다. 공지된 스퍼터링 공정은 반응 공정 조건에서도 아르곤과 같은 높은 함량의 불활성 가스로 가동된다. 층에서 이러한 가스의 함량은 전술한 값 미만이거나 또는 바람직하게는 0이어야 한다. 본 발명에 따르는 펄스 아크 증발 공정은 이러한 공정 가스 없이도 실시할 수 있다.
- [0024] 전술한 스위스 특허출원 제00518/05호는 이러한 문제점의 해결 근거를 제시한다. 이 출원은 제1 해결 방법이 제시하는데, 이 해결 방법은 완전히 반응된 타겟 표면에 특히 적합하며 DC로 가동되는 아크 증발기 타겟에 비해 현저히 감소된 스퍼터 형성을 나타낸다. 이 출원에서는, 도 2에 개략적으로 도시되어 있는 바와 같이, 펄스 전원을 통해 아크 증발원의 DC 전원에 고전류 펄스를 중첩시키는 것을 제안한다.
- [0025] 더 개선된 경제성으로 스퍼터 및 이의 크기를 더욱 줄이는 것은 스위스 특허출원 제00518/05호에 대해 우선권을 가지며 개선된 형태에 해당하는 후속의 스위스 특허출원 제01289/05호에 따른 방법으로 달성된다. 이 출원에서는 DC 전원과 연결되어 있는 제1 전극을 포함하는 적어도 하나의 아크 증발원을 통해 공작물 표면을 가공하기 위한 진공 공정 시스템이 제공되며, 아크 증발원과 분리 배치된 추가적인 제2 전극이 제공되고 양측 전극이 각각 펄스 전원과 연결된다. 따라서 매우 우수한 공정 제어성과 함께 해당 재료의 매우 우수한 이온화를 가능하게 하는 단 하나의 개별 펄스 전원을 통해 추가적인 방전 구간이 양측 전극 사이에서 가동된다.
- [0026] 여기에서 제2 전극은 다른 아크 증발원, 공작물 홀더 또는 공작물 자체일 수 있으며, 이 경우 제2 전극이 바이어스 전극으로서 가동되거나 또는 제2 전극이 저전압 아크 증발기의 양극을 형성하는 증발 도가니로서 형성될 수도 있다.
- [0027] 특히 바람직한 실시 형태에서는, 양측 전극이 각각 하나의 아크 증발원의 음극이며, 양측 소스의 아크 방전이 가동 중에 꺼지지 않도록 각 펄스 전원과 양측 음극이 연결되고, 유지 전류를 지속적으로 유지하기 위해 아크 증발원이 각각 자체적으로 DC 전원과 연결된다. 따라서 이런 구성에서는 단 하나의 펄스 전원만 필요한데, 그 이유는 이 전원이 아크 증발기의 양측 음극 사이에 연결되기 때문이다. 높은 이온화율 및 양호한 공정 제어성 외에도 장치의 우수한 효율이 제공된다. 이 두 개의 전극과 그로 인해 발생된 추가적인 펄스 방전 구간 사이에는 이러한 방전 구간에 대해 마이너스 및 플러스 부분을 포함하는 쌍극성 전기 펄스가 형성되며, 따라서 공정에서 공급된 교류 전압의 완전한 주기 기간이 활용될 수 있다. 사용되지 않는 펄스 휴지(pulse pause)가 실제로 발생하지 않으며 마이너스뿐만 아니라 플러스 펄스도 중단없이 공정에 기여한다. 이로 인해 추가적인 고가의 펄스 전원을 사용하지 않고도 증착율이 개선될 수 있다. 두 개의 아크 증발원이 사용되는 이러한 배치는 반응성 가스의 사용 하에서 특히 금속성 타겟에 층을 증착하기에 적합하다. 이러한 배치를 통해 아르곤과 같은 보조적 불활성 기체를 전혀 사용하지 않을 수 있으며 순수한 반응 가스만으로 가동이 가능하고, 더욱 놀랍게는 순수한 산소만으로도 가동이 가능하다. 증발되지 않은 재료뿐만 아니라 산소와 같은 반응 가스의 높은 구현 가능한 이온화율을 통해 거의 벌크 재료의 품질에 상응하는 고품질의 비전도성 층이 제조된다. 이때 공정은 매우 안정적으로 진행되며 놀랍게도 스퍼터 형성이 현저하게 저감되거나 또는 완전히 억제된다. 하지만 두 개의 아크 증발기를 사용하는 배치에 비하여 전술한 바람직한 효과가 완전히 동일한 정도로 나타나지는 않지만, 전술한 이점은 다른 소스를 예를 들어 바이어스 전극 또는 저전압 아크 증발 도가니를 제2 전극으로서 사용하는 경우에도 달성될 수 있다.
- [0028] 본 출원은, 비전도성의 산화물 층의 증착과 관련된 본 발명의 목적에 대한 제1 해결 근거를 제시하는 전술한 두 개의 스위스 특허출원 제00518/05호 및 제01289/05호에 대해 우선권을 갖는다. 본 출원에 소개된 발명은 공정 진행 및 사용에 있어 더욱 개선된 형태를 제시한다. 따라서 이들 두 출원은 본 출원에 통합된 구성요소이다.

발명의 효과

[0029] 기술한 바와 같이 반응 가스의 주입 제어를 통한 조성 및 코팅 조건의 용이한 조절성 및 안정적인 공정 진행으로 인해, 임의의 복수의 층 및 임의의 조성을 포함하며 더욱이 전이층을 포함하는 다중 층 시스템(다중 층)(33)을 제조하는 것이 최초로 가능하게 되었다. 이러한 공정에서는 다양한 재료를 포함하는 복수의 층을 제조하거나 또는 바람직하게는 샌드위치 형태로 동일한 재료를 교차적으로 포함하는 층을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 아래에서 본 발명은 개략적인 예시적 도면을 통해 상세히 설명된다. 도면은 다음과 같다:
 도 1은 종래 기술에 상응하는 아크 증발기 코팅 시스템의 개략적 도시를 나타낸다.
 도 2는 중첩된 고전류 펄스로 가동되며 DC가 공급되는 아크 증발원을 포함하는 본 발명에 따른 시스템을 나타낸다.
 도 3은 DC가 공급되는 두 개의 아크 증발원 및 그 사이에 연결된 본 발명에 따른 고전류 전원을 포함하는 제2 시스템, 즉 듀얼 펄스 아크 증발 시스템을 나타낸다.
 도 4는 본 발명에 따라 다중 층으로서 증착된 층에 대한 횡단면을 나타낸다.
 도 5는 도 4에 따른 층의 확대된 횡단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 도 1에는 DC 전원(13)을 구비한 아크 증발원(5)의 가동을 위한 종래 기술에서 공지된 배치를 나타내는 진공 공정 시스템이 도시되어 있다. 당해 장치(1)는 진공 공정 장치(1)의 챔버에서 필요한 진공을 제공하기 위한 펌프 시스템(2)을 포함한다. 펌프 시스템(2)은 10^{-1} mbar 미만의 압력에서 코팅 설비의 가동을 가능하게 하며, O_2 , N_2 , SiH_4 , 탄화수소 등과 같은 전형적인 반응 가스를 통한 안정적인 가동을 보장한다. 반응 가스는 가스 입구(11)를 통해 챔버(1)로 주입되고 여기에서 상응하게 분포된다. 추가적으로 다른 가스 입구를 통해 추가적인 반응 가스를 주입하거나 또는 예를 들어 식각 공정 또는 비반응성 층의 증착에 필요한 경우에는 가스를 개별적으로 및/또는 혼합물로 사용하기 위해 아르곤과 같은 불활성 가스를 주입하는 것이 가능하다. 시스템에 배치된 공작물 홀더(3)는 이러한 유형의 공정에서 경질 재료층을 증착하기 위해 일반적으로 금속 재료로 제조되는, 도면에 도시하지 않은 공작물의 전기적 접촉 및 고정에 사용된다. 바이어스 전원(4)은 공작물에 바이어스 전압 또는 기관 전압을 제공하기 위해 공작물 홀더(3)와 전기적으로 연결되어 있다. 바이어스 전원(4)은 DC, AC 또는 쌍극성 또는 단극성 펄스 기관 전원일 수 있다. 처리실에서 공정압 및 가스 조성을 지정하고 조절하기 위해 공정 가스 입구(11)를 통해 불활성 가스 또는 반응 가스를 주입할 수 있다.

[0032] 아크 증발원(5)의 구성 요소는 그 뒤에 있는 냉각관을 구비한 타겟(5'), 타겟 표면의 주변부에 배치된 점화부(ignition finger)(7) 및 타겟을 감싸는 양극(6)이다. 스위치(14)를 통해, 전원(13)의 플러스 극의 양극(6)의 플로팅 모드와 특정한 영점 전위 또는 접지 전위 모드 사이에서 선택이 가능하다. 점화부(7)를 통해 예를 들어 아크 증발원(5)의 아크 점화 시 음극과의 단기간의 접촉이 이루어지고 다시 분리됨에 따라 스파크가 점화된다. 점화부(7)는 이를 위해 예를 들어 전류 제한 저항을 통해 양극 전위와 연결된다.

[0033] 공정 흐름상 필요한 경우에는 진공 공정 장치(1)에 추가의 플라즈마원(9)이 옵션으로서 추가로 탑재될 수 있다. 이러한 경우에는 플라즈마원(9)이 열 음극(hot cathode)을 통해 저전압 아크를 발생시키기 위한 소스로서 형성된다. 열 음극은 예를 들어 필라멘트로서 형성되는데, 이러한 필라멘트는 작은 이온 챔버에 배치되며, 진공 공정 장치(1)의 메인 챔버로 진행되는 저전압 아크 방전을 발생시키기 위해 예를 들어 아르곤과 같은 작업 기체가 가스 입구(8)를 통해 이온 챔버로 주입된다. 저전압 아크 방전을 발생시키기 위한 양극(15)은 진공 공정 장치(1)의 챔버에서 상응하는 위치에 배치되며, 공지된 방식에 따라 DC 전원을 통해 음극 및 플라즈마원(9)과 양극(15) 사이에서 가동된다. 저전압 아크 플라즈마의 안내 및 자기 집속을 위해 필요 시 예를 들어 헬름홀츠 코일의 형태로 진공 공정 장치(1)를 중심으로 배치되는 추가의 코일(10, 10')이 제공될 수 있다.

[0034] 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 본 발명에 따르는 공정 절차에 상응하게 추가로 펄스 고전류 전원(16')이 아크 증발원(5)에 공급되고 가동된다. 펄스 전원(16')은 바람직하게는 DC 전원과 중첩된다. 물론 양측 전원이 보호를 위해 서로 전기적으로 분리된 상태로 가동되어야 한다. 이는 전기 전문가들 사이에 일반적인 인덕터와

같은 일반적 유형의 필터를 통해 이루어질 수 있다. 이미 이러한 장치를 통해 본 발명에 상응하게 오로지 순수한 반응 가스 또는 반응 가스 혼합물로 산화물, 질화물 등과 같은 층을 증착하는 것이 가능한데, 이때 CVD 공정의 전구체 할로젠 또는 PVD 스퍼터 공정에서 아르곤과 같은 원치 않은 외부 가스 성분이 발생하지 않는다. 이로써 특히 경제적으로 달성하기 매우 난해한 비전도성의 순수한 산화물을 원하는 결정질 형태로 제조하고 층으로서 증착하는 것이 가능하다. 이러한 반응성 펄스 아크 증발법(Reactive Pulsed Arc Evaporation Method)은 여기에서 RPAE법이라고 부른다.

[0035] 도 3에 도시되어 있는 바와 같이, 진공 공정 장치의 본 발명에 따른 바람직한 다른 개선된 형태에서는 타겟 전극(5')을 구비한 제1 아크 증발원(5) 외에도 제2 타겟 전극(20')을 구비한 제2 아크 증발원(20)이 제공될 수 있다. DC 전원의 기본 전류(basic current)로 아크 방전의 유지가 보장되도록 양측 아크 증발원(5, 20)이 각각 하나의 DC 전원(13, 13')으로 가동된다. DC 전원(13, 13')은 최신 기술에 상응하며, 저비용으로 구현할 수 있다. 양측 아크 증발원(5, 20)의 음극을 형성하는 양측 전극(5', 20')은 본 발명에 따라 각각의 펄스 전원(16)에 접속되는데, 펄스 전원은 특정한 형태 및 펄스 에지 경사(pulse edge slope)를 갖는 높은 펄스 전류를 양측 전극(5', 20')에 제공할 수 있다. 도 3에 따라 도시한 배치에 있어서, 양측 아크 증발원(5, 20)의 양극(6)은 공정 장치(1)의 접지(ground)의 전위(電位)를 기준으로 한다. 여기에서는 이를 듀얼 펄스 아크 증발(Dual Pulsed Arc Evaporation; DPAE)이라고 한다.

[0036] 스파크 방전을 접지와 연결하거나 또는 무접지로 가동하는 것이 가능하다. 접지가 사용되지 않는 바람직한 경우에는 제1 DC 전원(13)이 이의 마이너스 극을 통해 제1 아크 증발원(5)의 음극(5')과 결합하며 이의 플러스 극을 통해 제2 아크 증발원(20)의 대향측 양극에 접속한다. 제2 아크 증발원(20)은 상응하게 가동되며 제2 전원(13')은 제1 아크 증발원(5) 양극의 플러스 극에 접속한다. 아크 증발원의 이러한 대향하는 가동은 공정에서 재료의 개선된 이온화를 야기한다. 하지만 무접지 모드, 또는 아크 증발원(5, 20)의 플로팅 또는 부유성 모드는 대향측 양극 전원을 사용하지 않고도 이루어질 수 있다. 또한, 도 1에 도시한 바와 같이, 무접지 모드와 접지 결합 모드 사이에서 선택적으로 전환할 수 있도록 스위치(14)를 설치하는 것도 가능하다.

[0037] 이러한 듀얼 펄스 모드(Dual Pulsed Mode)를 위한 전원은 다양한 임피던스 범위를 커버할 수 있어야 하며, 그럼에도 불구하고 강한 전압이어야 한다. 이는 전원이 고전류를 제공해야 하지만 그럼에도 불구하고 지속적으로 전압 안정적으로 가동될 수 있어야 하는 것을 의미한다. 이러한 전원의 예시는 전술한 스위스 특허출원 제 01289/05호와 동일한 날짜의 스위스 특허출원 제 00518/05호로 출원되었다.

[0038] 본 발명의 바람직한 제1 적용 범위는 도 3에 도시한 바와 같이 두 개의 펄스 아크 증발원(5, 20)을 통한 음극 스파크 증발 분야이다. 이러한 응용 분야를 위해 임피던스는 약 0.01Ω 내지 0.1Ω의 인터벌로 존재한다. 또한, 그 사이에서 듀얼 펄스가 이루어지는 소스의 임피던스는 서로 다르다는 것을 주지해야 한다. 그 이유로는 다음을 들 수 있다. 임피던스가 서로 다른 재료 또는 합금으로 구성되며 소스의 자기장이 서로 다르거나 또는 소스의 재료의 마모가 서로 상이한 단계에 있다. 듀얼 펄스 모드에서는 양측 소스가 동일한 전류를 인출하는 방식으로 펄스폭 조절을 통한 조절이 가능하다. 그 결과, 소스에 서로 다른 전압이 발생한다. 예를 들어 서로 다른 재료의 경사층(graded layer)에서 그러한 것과 같이, 공정 흐름에 필요하다고 판단되는 경우에는 물론 전원이 전류와 관련하여 비대칭적으로 부하될 수 있다. 전원의 전압 안정성은 각 플라즈마의 임피던스가 적을수록 구현이 더욱 난해하다. 따라서 다양한 출력 임피던스로의 전원의 제어식 공급성 또는 전환성은 동일한 날짜의 스위스 특허출원 제 00518/05호에서 구현되는 바와 같이 임피던스의 모든 출력 범위를 활용하기를 원하는 경우, 즉 예를 들어 500V/100A 범위에서 50V/1000A 범위로 활용하는 경우에 특히 바람직하다.

[0039] 특히 두 개의 아크 증발원을 구비한 이러한 듀얼 펄스 음극 장치의 이점은 다음과 같이 요약된다:

[0040] 1. 경사 펄스에서 증가된 전자 방출은 더 강한 전류(기관 전류도 포함) 및 증발된 재료 및 반응 가스의 증가된 이온화에 기인한다.

[0041] 2. 증가된 전자 밀도는 이온화 층의 제조 시 기관 표면의 신속한 방전에도 기여한다. 즉, 기관에서의 비교적 짧은 전하 역전 시간(또는 바이어스 전압의 펄스 휴지만으로도)만으로도 형성되는 절연을 방전시키기에 충분하다.

[0042] 3. 양 음극 아크 증발원 사이에서의 쌍극(bipolar) 모드는 거의 100%의 펄스/휴지 비율(듀티 사이클)을 허용하며, 반면 소스의 펄스 자체는 항상 일회의 휴지를 필요로 하고, 따라서 효율이 그리 높지 않다.

[0043] 4. 서로 대향하는 두 개의 스파크 소스의 듀얼 펄스 모드에서는 기관 부분이 밀집된 플라즈마로 삽입되고 이 부분에서 반응 가스의 반응성도 증가한다. 또한 기관 전류의 증가도 나타난다.

- [0044] 5. 산소 분위기에서 이루어지는 반응성 공정의 경우에는 펄스 모드에서 더 높은 전자 방출값이 달성될 수 있고 금속 타겟의 전형적인 증발에서 그러한 바와 같이 스파크 부분의 용융이 현저하게 억제된다. 다른 외부 가스 없이 이루어지는 산화 반응 모드에서의 작업은 이제 아무런 제약없이 가능하다.
- [0045] 전술한 바와 같은 가능한 다양한 본 발명의 형태에서 전술한 바람직한 공정 특성을 달성하기 위해서는, 펄스 전원(16, 16')이 다양한 조건을 충족해야 한다. 쌍극 펄스 그래프에서 10Hz 내지 500kHz의 범위에 있는 주파수에서 공정을 실시할 수 있어야 한다. 이온화율로 인해 펄스의 유지 가능한 상승 경사가 중요한 요인으로 작용한다. 상승 경사의 크기 $U2/(t2-t1)$, $U1/(t6-t5)$ 뿐만 아니라 하강 경사의 크기 $U2/(t4-t3)$, $U1/(t8-t7)$ 의 합(습)도 0.02V/ns 내지 2.0V/ns의 범위의 경사도(slope)를 가져야 하고, 이는 적어도 공회전 모드, 즉 적어도 부하가 없는 상태에서나 바람직하게는 부하 상태에서도 그러해야 한다. 물론 가동 중 상승 경사도는 부하의 상응하는 강도 또는 연결된 임피던스의 강도 또는 상응하는 조절에 따라 결정된다. 쌍극 그래프에서 펄스 폭은 $t4$ 내지 $t1$ 및 $t8$ 내지 $t5$ 에 대하여 바람직하게는 $1\mu s$ 이상이며, $t5$ 내지 $t4$ 및 $t9$ 내지 $t8$ 의 휴지(休止; pause)는 거의 0인 것이 바람직하지만 특정한 전계 조건하에서는 $0\mu s$ 이상일 수도 있다. 펄스 휴지가 0을 초과하는 경우에는, 이 모드는 갭(gap)이 있는 모드로 불리며 예를 들어 펄스 갭(pulse gap)의 가변적 시간 이동을 통해 플라즈마로의 특정한 에너지 입력 및 이의 안정화를 조절할 수 있다. 1000V 전압에서 500A 미만으로 펄스 모드가 가능하도록 펄스 전원을 설계하는 것이 특히 바람직하며, 이러한 경우에는 설계된 가능한 전원 출력에 맞게 펄스/휴지 비율(듀티 사이클)을 상응하게 고려하거나 또는 조정해야 한다. 바람직하게는, 펄스 전압의 상승 경사 외에도 펄스 전원(16)이 적어도 $1\mu s$ 에서 500A로의 전류 증가를 극복한다는 점에 유의해야 한다.
- [0046] 여기에 소개된 바와 같은 DC 전원 및 중첩된 고전류 펄스 전원(RPAE, DPAE)을 통한 아크 증발원의 가동을 통해 하나 또는 복수의 금속 타겟에서 반응 가스 분위기에 상응하는 금속 화합물을 공작물(30)에 증착하는 것이 가능하다. 이는 순수한 산화물 층을 제조하는 데 적합한데, 그 이유는 이 방법에서는 일반적으로 사용되는 아르곤과 같은 불활성 가스인 추가적인 외부 가스가 필요치 않기 때문이다. 따라서 아크 증발기(5, 20)의 플라즈마 방전은 바람직한 예로서 순수한 산소 분위기에서 원하는 작업 압력 조건으로 실시할 수 있으며, 이때 방전 과정인 안정적이며 과도한 스패터 형성 또는 불량한 층 특성과 같은 허용되지 않는 결과가 억제되거나 또는 나타나지 않는다. 또한 CVD 방법에서처럼 할로젠 화합물을 사용할 필요가 없다. 이로써 고품질의 내마모성 산화성 경질 재료층을 저온에서, 바람직하게는 $500^{\circ}C$ 이하에서 경제적으로 제조하는 것이 가능하며, 그 결과, 그럼에도 불구하고 내열성, 바람직하게는 $800^{\circ}C$ 이상의 온도이며 예를 들어 우수한 내산화성과 같은 우수한 화학적 내구성을 갖는다. 또한, 안정적인 층 시스템을 구현하기 위해 산소의 확산 및 그로 인한 깊은 위치에 존재하는 층 시스템 및/또는 공작물에서의 산화가 최소한으로 억제된다.
- [0047] 따라서 아무런 제약 없이 반응 가스로서 산소를 사용하여 원소주기율표의 IV, V, VI족 전이 금속 및 Al, Si, Fe, Co, Ni, Y에서 다른 산화물 층을 제조할 수 있는데, 여기에서 Al, Cr, Mo, Zr 및 Fe, Co, Ni, Y를 사용하는 것이 바람직하다. 기능층(32)은 하나 또는 복수의 이런 금속의 산화물로서 Cl과 같은 할로젠 및/또는 불활성 가스를 포함하지 않지만, 원하는 층 품질을 달성하기 위해 적어도 0.1% 미만 또는 바람직하게는 0.05% 미만의 불활성 가스와 0.5% 미만 또는 바람직하게는 0.1% 미만의 할로젠을 포함한다.
- [0048] 이러한 유형의 기능층(32) 또는 다중 층 시스템(multilayer)은 특히 경질 재료층으로서 0.5 내지 $12\mu m$, 바람직하게는 1.0 내지 $5.0\mu m$ 범위의 두께를 가져야 한다. 기능층은 직접 공작물(30)에 증착할 수 있는데, 이러한 공작물은 공구, 기계 부품, 바람직하게는 스로 어웨이 팁(throw away tip; indexable insert)과 같은 절삭 공구이다. 특히 접착층을 형성하며 바람직하게는 원소주기율표의 IVa, Va 및 VIa 아족 및/또는 Al 또는 Si를 포함하거나 또는 이의 혼합물을 포함하는 중간층(31)을 형성하기 위해, 이 층과 공작물(30) 사이에 적어도 하나의 다른 층 또는 하나의 층 시스템을 증착할 수 있다. 우수한 접착력은 N, C, O, B 또는 이들의 혼합물을 포함하는 이런 금속의 화합물을 통해 달성되며, N을 포함하는 화합물이 더욱 바람직하다. 중간층(31)의 층 두께는 0.05 내지 $5\mu m$, 바람직하게는 0.1 내지 $0.5\mu m$ 의 범위에 있어야 한다. 기능층(32) 및/또는 중간층(31)의 적어도 하나는 바람직하게는 전이층(34)으로서 형성될 수 있으며, 이를 통해 각 층의 특성이 더욱 개선된 조합이 가능하다. 진행은 금속으로부터 질소화물을 거쳐서 질소 산화물로, 또한 순수한 산화물로 이루어진다. 즉 전이부(34)가 형성되는데, 전이부에서는 층의 재료가 서로 접하거나 또는 중간층이 없는 경우에는 공작물 재료가 서로 혼합된다.
- [0049] 필요한 경우, 기능층(32)에는 다른 층 또는 층 시스템(35)이 커버층으로서 증착될 수 있다. 커버층(35)은 코팅된 공작물의 마모 특성을 더욱 개선하기 위해 커버층(35)이 추가적인 내마모층으로서 증착될 수 있다.
- [0050] 요건에 따라서 전술한 층들 또는 층 시스템들 중 하나 또는 복수의 층이 접촉하는 부분에서 전이층(34)으로서

형성되거나 또는 각 층 내에서 임의의 농도 구배로 제조될 수 있다. 본 발명에서는 반응성 아크 플라즈마 공정에서 필요한 유형의 가스 및 가스량을 조절하기 위해 진공 공정 시스템으로 주입되는 반응 가스를 제어함으로써 전술한 사항이 간단하게 달성된다.

[0051] 다른 제약 없이 산화알루미늄(Al_2O_3) 층을 원하는 경질 재료 특성을 갖는 기능층(32)으로서 제조하는 것이 가능하며, 또한 이러한 층은 화학양론적 조성을 갖는다. 주로 기능층(32)으로서 특히 바람직한 경질 재료층은 화학식이 $(Al_xMe_{1-x})_yO_z$ 인 알루미늄 금속(Me) 혼합 산화물 층으로 이루어지는데, 여기서 바람직하게는 Me는 금속 Cr, Fe, Ni, Co, Zr, Mo 및 Y 중 하나 또는 혼합물이고, 관련 물질의 원하는 비율 x, y 및 z에 따라 조절이 가능하다. 화학식이 $(Al_xCr_{1-x})_yO_z$ 인 금속 혼합 산화물에서 금속 Me로서 크롬이 특히 바람직하며, 이로써 이 경우 화학식은 $(Al_xCr_{1-x})_yO_z$ 또는 $(AlCr)_yO_z$ 이다. 이때 층에서 금속 크롬의 비율 1-x는 5 내지 80At%, 바람직하게는 10 내지 60At%(원자%)여야 한다.

[0052] 또한 매우 적합한 경질 재료 기능층(32)은 금속 질화물, 특히 알루미늄 크롬 나이트라이드 $(AlCr)_yN_z$ 또는 $(AlTi)_yN_z$ 이다.

[0053] 공정 진행을 선택적으로 조절할 수 있으므로 알루미늄 옥사이드 및 알루미늄 크롬 옥사이드에서는 특히 원하는 알파 및/또는 감마 구조를 구현하는 것이 가능하다.

[0054] 경질 재료 기능층(32)에는 재료 조성이 주기적으로 변하는 반복적인 층 순서쌍(33)을 갖는 층 시스템이 바람직하다. 특히 Me_1 에서 Me_2 산화물까지 및/또는 Me_1 질화물에서 Me_1 산화물까지 및/또는 Me_1 질화물에서 Me_2 산화물까지의 구조는 수명 및 기능층 또는 이 층 시스템의 균열 형성과 관련하여 탁월한 결과를 제공한다. 다중 층(33)으로서 형성된 기능층(32)에 대한 예시는 도 4에 도시되어 있으며, 확대 단면도는 도 5에 도시되어 있다. 본 발명에 따른 방법으로 바람직하게는 화학양론적 조성으로 알루미늄 크롬 옥사이드 $(AlCr)_xO_y$ 와 알루미늄 크롬 나이트라이드 $(AlCr)_xN_y$ 재료쌍이 교호로 적용된 바람직한 재료쌍이 도시되어 있다. 이 예에서 층 전체는 전술한 바와 같은 교호로 적용된 재료를 포함하는 42개의 층 쌍을 포함한다. 다중 층 시스템(33)으로서의 기능층(32)의 전체 층 두께는 약 $4.1\mu m$ 이며, 따라서 층 쌍, 즉 두 개의 층의 두께는 $98nm$ 이다. 다른 바람직한 재료쌍은 본 발명에 따른 방법에 따라 바람직하게는 화학양론적 조성으로 제조된 지르코늄 알루미늄 나이트라이드 $(AlZr)_xN_y$ 와 알루미늄 지르코늄 옥사이드 $(AlZr)_xO_y$ 가 교호로 적용된 쌍이다. 기능층(32)으로 사용되는 경질 재료층의 경우에는 다중 층 시스템(33)이 적어도 20개의 층, 바람직하게는 500개 미만의 층을 포함하는 것이 유리하다. 층당 두께는 0.1 내지 $0.5\mu m$, 바람직하게는 0.2 내지 $0.1\mu m$ 의 범위에 있어야 한다. 서로 접하는 코팅의 층 구역에서 양호한 전이 양상을 보장하는 전이층(34)도 관찰된다. 도 4에 따른 예시에서 내마모층으로서 커버층(35)이 기능층(32, 33)에 예로서 증착되어 있다. 커버층은 질화티타늄을 포함하며 두께는 약 $0.83\mu m$ 이다. 기능층 아래에는 예시로서 추가적으로 하나의 중간층(31)이 접착층으로서 배치되어 있는데, 중간층은 두께가 약 $1.31\mu m$ 이며, RPAE 공정에 따라 Al-Cr-N 중간층으로서 공작물(30)에 증착되어 있다.

[0055] 여기에 소개한 단일층 또는 다중 층 시스템으로서의 코팅은 바람직하게도 $2\mu m$ 이상의 Rz 값을 가지고/가지거나 $0.2\mu m$ 이상의 Ra 값을 갖는다. 이러한 값은 브러싱, 블래스팅, 폴리싱 등과 같은 가능한 표면 후가공 전에 각각 표면에서 직접 측정된 것이다. 따라서 이 값은 순수한 공정에 의한 표면 조도에 해당한다. Ra는 DIN 4768에 따른 평균 조도값에 해당한다. 이 값은 전체 측정 구역 1m 내에서 평균선에 대한 각 조도값 R의 모든 편차에 대한 산술적 평균값이다. Rz는 DIN 4768에 따라 측정된 조도 깊이이다. 이는 조도 단면(roughness profile)에서 다섯 개의 연속되는 개별 측정 구역의 개별 조도 깊이에서 구한 평균값이다. Rz는 오로지 최저 바닥에 대한 최고 단부의 거리에 따라 결정된다. 평균값 형성을 통해 개별 단부(바닥)이 미치는 영향이 완화되며, 조도 단면에 포함된 밴드의 평균 폭이 계산된다. 본 발명에 따라 소개한 코팅은 특히 절삭 공구, 성형 공구, 사출성형 공구 또는 단조 공구(stamping tool)와 같은 공구에 적합하며, 특수하게는 스로 어웨이 팁에도 적합하다.

[0056] 아래에서는 본 발명의 적용하에서 이루어지는 반응성 펄스 아크 증발 코팅 공정에서 기관 가공의 전형적인 공정 절차가 설명된다. 본 발명이 구현되는 본래의 코팅 공정 외에도 공작물의 선처리 및 후처리와 관련된 다른 공정 단계에 대해서도 설명된다. 이 모든 공정 단계는 폭 넓은 변형을 허용하며, 특정한 조건하에서 몇몇 공정 단계는 실시되지 않거나, 단축되거나 또는 연장되거나 또는 다른 공정 단계와 조합된다.

[0057] 제1 단계에서는 공작물이 재료 및 이력에 따라 다양한 방식으로 실시되는 일반적인 습식 화학 세정을 거치게 된

다.

- [0058] 시험예 1:
- [0059] 절삭 공구, 바람직하게는 스로 어웨이 팁과 같은 공작물(30)의 코팅을 위한 RPAE(반응 펄스 아크 증발법)을 통해 Al-Cr-O 층(32), (및 Al-Cr-N/Al-Cr-O 다중 층(33)) 및 Al-Cr-N 중간층(31)을 제조하기 위한 전형적인 공정 절차에 대한 설명.
- [0060] 1. 당업자에게 널리 공지되어 있는 공작물(기판)(30)의 선처리(세척 등)
- [0061] 2. 그에 맞는 홀더에 기판 장착 및 코팅 시스템으로 삽입
- [0062] 3. 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 펌프 시스템을 이용하여 약 10^{-4} mbar의 압력으로 코팅 챔버(1) 펌핑 (프리 펌핑/확산 펌프, 프리 펌핑/터보 분자 펌프, 약 10^{-7} mbar의 최종 압력 도달 가능)
- [0063] 4. 아르곤 수소 플라즈마에서의 가열 단계 또는 다른 공지된 플라즈마 처리 공정으로 진공에서 기판 선처리 시작. 선처리는 아무런 제한 없이 다음과 같은 매개변수로 실시할 수 있다:
- [0064] 약 100A 방전 전류, 200A 미만, 400A 미만의 방전 전류를 통한 저전압 아크 방전의 플라즈마, 바람직하게는 기판이 저전압 아크 방전을 위한 양극으로서 연결된다.
- [0065] 아르곤 유량 50sccm
- [0066] 수소 유량 300sccm
- [0067] 기판 온도 500°C(일부는 플라즈마 히터를 통해, 일부는 복사 히터를 통해)
- [0068] 공정 시간 45분
- [0069] 이 공정 단계에서 기판(30)과 접지 또는 다른 기준 전위 사이에 전원을 연결하는 것이 바람직하는데, 기준 전위를 통해 DC(바람직하게는 플러스) 또는 펄스 DC(단극, 쌍극) 뿐만 아니라 MF(중간 주파수) 또는 RF(고주파수)도 기판에 제공될 수 있다.
- [0070] 5. 후속 공정 단계로서 식각이 시작된다. 이를 위해 저전압 아크가 필라멘트와 보조 양극에서 가동된다. DC, 펄스 DC, MF 또는 RF 전원이 기판과 접지 사이에 연결되고, 바람직하게는 기판에 마이너스 전압이 인가된다. 펄스 전원, MF 및 RF 전원에서는 플러스 전압도 기판에 연결된다. 전원(4)은 단극 또는 쌍극으로 가동될 수 있다. 이 공정 단계에 적용되는 전형적이지만 변경될 수 있는 공정 매개변수는 다음과 같다:
- [0071] 아르곤 유량 60sccm
- [0072] 저전압 아크 방전 전류 150A
- [0073] 기판 온도 500°C(일부는 플라즈마 히터를 통해, 일부는 복사 히터를 통해)
- [0074] 공정 시간 30분
- [0075] 절연층의 제조 시 저전압 아크 방전의 안정성을 확보하기 위해, 가열된 전도성 보조 양극(15)으로 작업하거나 또는 보조 양극과 접지 사이에 펄스 고전류 전압을 연결한다.
- [0076] 6. 중간층(31) 코팅의 시작(약 15분)
- [0077] 스파크 증발을 통한 CrN 중간층 300nm(소스 전류 140A, Ar 80sccm, N₂ 1200sccm, -80V 또는 -100V에서 -60V 또는 40V의 바이어스).
- [0078] 코팅은 저전압 아크 없이 또는 저전압 아크와 함께 실시될 수 있다.
- [0079] 7. 기능층(32)으로의 전이부(약 5분)
- [0080] 기능층으로의 전이부에서는 스파크 소스가 50kHz로 가동될 수 있는(도 2) 다른 전원의 쌍극 DC 펄스와 평행하게 연결된다. AlCr을 층으로서 제조하기 위해 추가적으로 Al 타겟이 동일한 방법으로 가동된다. 예시에서는 10 μs/10 μs의 펄스로 작업되며, 펄스에서 150A 이하의 전류가 생성된다. 이어서, 200sccm의 산소 주입이 이루어진다.

- [0081] 8. AlCrN 코팅의 차단
- [0082] 산소 유량이 안정화된 후에, AlCrN 코팅의 차단이 이루어진다. 이를 위해 N₂ 가스 유량이 감소된다. 감소 과정은 약 10분 동안 이루어진다. 이어서, Al 유량이 0으로 감소한다(그렇지 않을 경우 저전압 아크로 작업됨).
- [0083] 9. 기능층(32)의 코팅
- [0084] 즉 본래의 기능층을 이용한 기관의 코팅은 순수한 반응 가스에서 이루어진다(이 경우에는 산소). 중요한 공정 매개변수는 다음과 같다:
- [0085] 산소 유량 400sccm
- [0086] 기관 온도 500℃
- [0087] DC 소스 전류 60A
- [0088] 펄스 주파수가 50kHz이고 10 μs 펄스/10 μs 휴지의 펄스 특성을 갖는 150A의 펄스 DC 전류(단극)가 DC 소스 전류에 중첩된다.
- [0089] 코팅 챔버 내의 공정 압력은 9×10^{-3} mbar. 기관의 바이어스는 -40V로 감소된다. 산화알루미늄 층은 절연층이므로, 펄스 DC 또는 MF(50kHz 내지 350kHz)로 가동되는 바이어스 전원이 사용된다.
- [0090] 코팅은 저전압 아크 없이 또는 저전압 아크와 함께 동시에 실시될 수 있다. 이러한 경우, 더욱 개선된 반응성이 달성된다. 이외에도 코팅 중에 저전압 아크의 동시 사용은 소스에서 DC 부분이 감소될 수 있다는 이점도 제공한다. 더 높은 아크 전류를 통해 이 부분이 더욱 감소될 수 있다.
- [0091] 이렇게 실시된 코팅 공정은 몇 시간에 걸쳐서 안정적이다. 타겟(5, 5')은 얇고 매끄러운 산화물 층으로 덮인다. 하지만 스파크 전압의 증가에서도 알 수 있는 바와 같이 산소로 인해 타겟 표면이 변함에도 불구하고 절연 섬(isolating island)이 발생하지 않는다. 타겟 표면은 전체적으로 매끄럽게 유지된다. 스파크는 안정적으로 진행하며 복수의 작은 불꽃으로 분할된다. 스퍼터 수가 현저하게 감소한다.
- [0092] 전술한 공정은 바람직한 기본적 모델인데, 그 이유는 이런 모델은 펄스 전원에 대한 엄격한 요건을 요구하지 않기 때문이다. DC 전원은 스파크를 위한 최소 전류 및 유지 전류를 제공하고 펄스 고전류 전원(16, 16')은 스퍼터를 저감시키는 기능을 하며 공정 안정화에 기여한다.
- [0093] 전술한 층을 예시하기 위한 멀티레이어 시스템(33), 즉 다중 층 시스템(33)을 제조하기 위해 층의 증착 중에 산소 유량을 낮게 유지하거나 또는 완전히 차단하고 질소 흐름을 그대로 유지한다. 이는 주기적으로도 비주기적으로도 배타적으로 또는 혼합된 산소-질소 농도의 층으로 실시될 수 있다. 도 4 및 도 5에서 확대하여 도시한 바와 같이 이러한 방식으로 멀티레이어 시스템(33)을 제조한다. 복수의 경우에서 기능층(32)은 그 위에 다른 층이 형성되지 않도록 코팅을 외측으로 덮는다.
- [0094] 마모 특성은 사용 목적 및 필요에 따라 하나 또는 복수의 커버층(35)으로 캡핑(capping)될 수 있다. 이미 전술한 TiN 캡 레이어(cap layer)를 구비한 AlCrN/AlCrO 멀티레이어의 예도 도 4에 도시되어 있다. 이러한 경우, 적어도 하나의 커버층(35)은 예를 들어 내마모층으로 할 수 있으며, 경질 재료층(32) 또는 기능층 또는 다중 층이 내마모층(35)을 위한 지지층으로서 기능한다.
- [0095] 얇은 산화물 함유 층 두께를 갖는 멀티레이어(33) 또는 멀티레이어 중간층을 제조하는 것이 요구되는 경우, 이는 바람직한 공정 변형에서 다음을 통해 가능하다. 타겟이 제1 오염 현상을 나타내고(전압 증가, 대개 몇 분 후에 나타남), 이어서 다시 예를 들면 질소 흐름으로 전환될 때까지 산소 흐름 조건에서 산화물 함유 타겟의 가동이 이루어진다. 이러한 공정 변형은 매우 간단하며 기존의 종래 기술(도 1), 즉 타겟 펄스 모드로 구현될 수 있다. 하지만 이를 통해 각 요건에 맞게 층 두께를 자유롭게 조절하는 것은 불가능하다.
- [0096] 두 개 또는 그 이상의 아크 증발원을 통한 듀얼 펄스 모드에서 전술한 가동의 실시는 공정 진행 및 경제성과 관련하여 추가적인 이점을 제공한다.
- [0097]
- [0098] 시험예 2:
- [0099] DPAE(듀얼 펄스 아크 증발기)를 통해 Al-Cr-O 경질 재료층 시스템(32) 및 Cr-N 중간층(31)을 절삭 공구, 특히

스로 어웨이 팁과 같은 공작물(30)에 코팅

- [0100] 공정 단계 1 내지 공정 단계 5는 시험예 1과 동일.
- [0101] 6. 중간층 코팅의 시작(약 15분)
- [0102] 스파크 증발을 통한 AlCrN 중간층 300nm(타겟 재료 AlCr(50%, 50%), 소스 전류 180A, N₂ 800sccm, -180V의 쌍극성 바이어스(36 μs 마이너스, 4 μs 플러스).
- [0103] 코팅은 저전압 아크 없이 또는 저전압 아크와 함께 실시될 수 있다.
- [0104] 이 시점에까지는 예시로서 도 1에 설명한 바와 같이 종래 기술에 따른 방법이 적용된다.
- [0105] 7. 기능층(32)으로의 전이부(약 5분)
- [0106] 기능층(32)으로의 전이부에서는 질소가 800sccm에서 약 400sccm으로 감소되었고 이어서 300sccm의 산소 유량이 적용된다. 질소 흐름은 차단된다.
- [0107] 8. 기능층(32)의 코팅
- [0108] 도 3에 도시한 바와 같이, 이제 쌍극 펄스 고전류 전원(16)이 양측 스파크 음극(5, 20) 사이에서 가동되었다. 전술한 공정에서는 약 50A 전류의 플러스 또는 마이너스 시간 평균값으로 가동되었다. 펄스 기간은 플러스 및 마이너스 전압 범위에 대해 각각 10 μs이었고, 각각 10 μs의 휴지기 및 그 사이에 160V의 전압이 제공되었다. 쌍극 펄스 전원(16)에 의한 전류 피크값은 각각의 펄스 형태에 따라 결정된다. 각각의 아크 증발기 음극(5, 20) 및 쌍극 펄스 전류의 피크값으로 인한 DC 전류의 편차는 아크 증발기 음극(5, 20)의 소위 유지 전류에 미달 되지 않아야 하는데, 그 이유는 미달될 경우 아크(스파크)가 꺼지기 때문이다.
- [0109] 코팅 공정의 최초 10분 동안은 바이어스가 -180V에서 -60V로 감소된다. 이중 회전 공작물(30)에 대한 전형적인 코팅율은 3 μm/h 내지 6 μm/h이다.
- [0110] 즉 본래의 기능층(32)을 이용한 공작물(30)의 코팅은 순수한 반응 가스에서 이루어진다(이 예시의 경우에는 산소). 가장 중요한 공정 매개변수는 아래에 다시 요약된다:
- [0111] 산소 유량 400sccm
- [0112] 공작물 온도 500°C
- [0113] Al 소스 및 Cr 소스에 대한 DC 소스 전류 180A
- [0114] 양측 음극 사이의 쌍극 펄스 DC 전류의 주파수는 25kHz
- [0115] 공정 압력 약 9×10^{-3} mbar
- [0116] 이미 전술한 바와 같이, 코팅은 저전압 아크의 가동과 동시에 이루어질 수도 있다. 이런 경우에는 특히 공작물 인접부에서 반응성의 추가적인 증가가 달성된다. 이외에도 코팅 중에 저전압 아크의 동시 사용은 소스에서 DC 부분이 감소될 수 있다는 이점도 제공한다. 더 높은 아크 전류를 통해 이 부분이 더욱 감소될 수 있다.
- [0117] 이렇게 실시된 코팅 공정은 몇 시간에 걸쳐서 안정적이다. 아크 증발기(5, 20)의 타겟(5, 20')은 얇고 매끄러운 산화물 층으로 덮인다. 이는 요구되는 사항이며 거의 스패터가 없는 안정적인 공정을 위한 전제조건이기도 하다. 이런 코팅은 타겟에서의 전압의 증가로 알 수 있다.
- [0118] 공작물이 복수의 층으로 코팅되었고 동일한 조건에서 실질적인 비교 테스트가 실시되었다.
- [0119] 회전 테스트의 테스트 조건:
- [0120] 이 테스트를 위한 기준으로서, 알려진 TiAlN 층 및 CVD를 통해 증착된 알려진 알과 알루미늄 산화물 층이 사용되었다. 모든 테스트 층에서 4 μm의 층 두께가 검사되었다. 테스트 재료로서 탄소강(1.1192)이 사용되었다. 회전 사이클로서 각각 1, 2 및 4분이 선택되었다. 절단 속도는 350m/min, 이동 속도는 0.3mm/rev, 삽입 깊이는 2mm. 이들 조건은 공작물의 절삭날에서 고온 조건으로 짧은 테스트 시간이 달성되도록 선택되었다.
- [0121] 자유면 및 절삭면에서의 마모 및 가공된 강의 표면 조도가 검사되었고 특정하게 증가된 조도에 도달할 때까지의 시간이 측정되었다. 마모에 대한 양적 기준으로서 수명 시간이 측정되었다.

- [0122] 결과
- [0123] a) CVD 층 알파 알루미늄 산화물(종래 기술)
- [0124] 층 두께 $d=4\mu\text{m}$
- [0125] 공구가 4분의 테스트를 통과함. 하지만 SEM에서는 테스트 후에 층 재료가 더 이상 절삭면에 존재하지 않았다.
- [0126] b) TiAlN 층(종래 기술), $d=4\mu\text{m}$
- [0127] 이 층에서는 2분 후에 이미 최초로 파괴가 나타났으며 공작물에서 거친 표면이 확인되었다.
- [0128] 본 발명:
- [0129] c) AlCrN 중간층, $d = 0.4\mu\text{m}$
- [0130] AlCrN/AlCrO 다중 층, $d = 3.6\mu\text{m}$
- [0131] TiN 캡 층, $d = 0.8\mu\text{m}$
- [0132] 수명 시간 4분
- [0133] d) AlCrN 중간층, $d = 0.4\mu\text{m}$
- [0134] AlCrN/AlCrO 다중 층, $d = 3.6\mu\text{m}$
- [0135] 3분 40초
- [0136] e) AlCrN 중간층, $d = 0.3\mu\text{m}$
- [0137] AlCrO 개별층, $d = 2.9\mu\text{m}$
- [0138] TiN 캡 층, $d = 0.9\mu\text{m}$
- [0139] 4분
- [0140] f) AlCrN 중간층, $d = 0.35\mu\text{m}$
- [0141] AlCrO 개별층, $d = 3.5\mu\text{m}$
- [0142] 3분 20초
- [0143] g) ZrN 중간층, $d = 0.3\mu\text{m}$
- [0144] ZrN/AlCrO 다중 층, $d = 3.8\mu\text{m}$
- [0145] ZrN 캡 층, $d = 0.5\mu\text{m}$
- [0146] 3분 10초
- [0147] h) ZrN 중간층, $d = 0.2\mu\text{m}$
- [0148] ZrO/AlCrO 다중 층, $d = 6.4\mu\text{m}$
- [0149] ZrN 캡 층, $d= 0.8\mu\text{m}$
- [0150] 4분
- [0151] i) AlCrN 중간층, $d = 0.5\mu\text{m}$
- [0152] AlCrO/알파 알루미나 다중 층, $d = 8.2\mu\text{m}$
- [0153] 4분
- [0154] k) (Ti, AlCrN) 중간층, $d = 0.4\mu\text{m}$
- [0155] AlCrO/TiAlCrN 다중 층, $d = 4.5\mu\text{m}$
- [0156] 3분 50초
- [0157] 층 또는 전술한 재료로 이루어진 층을 포함하는 멀티레이어는 빠른 절삭 속도에서 현저히 적은 마모를

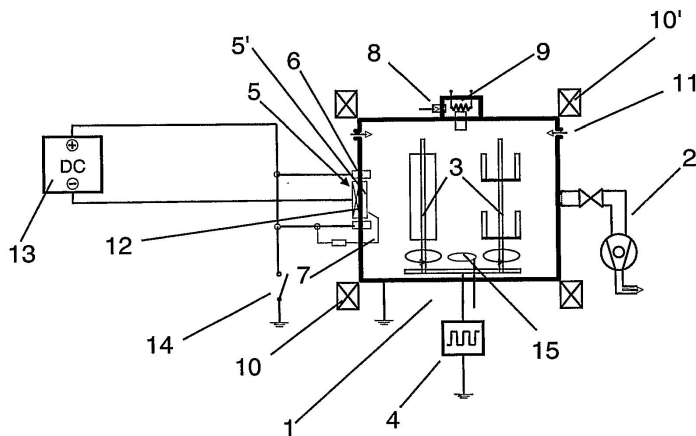
나타낸다. 마모와 관련하여 종래 기술에 따른 전도성 층(TiAlN)은 고속 절삭 속도에서 본 발명에 따른 산화물 층 시스템보다 성능이 현저히 낮은 것으로 나타났다. $(AlCr)_yO_z$ 및 $(AlZr)_yO_z$ 을 포함하는 본 발명에 따른 시스템은 알과 알루미늄 산화물을 포함하는 공지된 CVD 층에서와 유사한 적은 마모를 나타내지만, 코팅 공정 중의 높은 온도 부하 또는 공작물의 침식성 화학물질과 같은 단점을 갖지 않는다. 예를 들어 가스의 전환 또는 가스 부분의 제어식 변경(예를 들어 O_2 에서 N_2 로) 및/또는 타겟의 전환 또는 다른 유형으로의 타겟 전원의 제어식 변경을 통해 공정 진행이 현저히 간소화될 수 있는 반면, CVD 공정에서는 중간 세정 및 다중 층 시스템의 개별 층에 대한 온도 레벨 조절이 요구된다.

부호의 설명

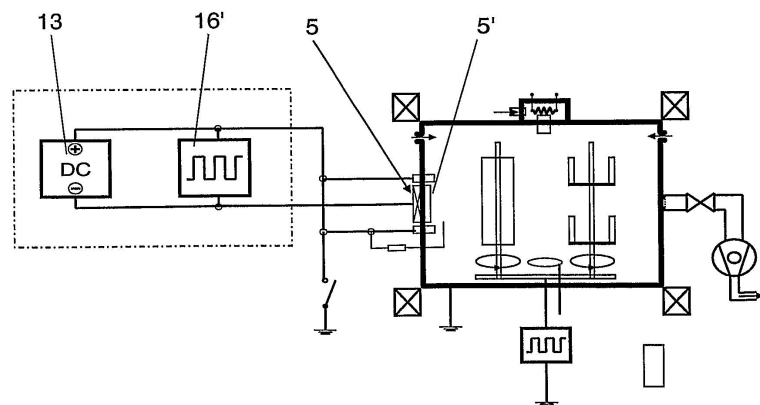
- [0158]
- | | | |
|-------------|---------------|------------|
| 1: 진공 공정 장치 | 2: 펌프 시스템 | 3: 공작물 홀더 |
| 4: 바이어스 전원 | 5: 아크 증발원 | 5': 음극 |
| 6: 양극 | 7: 접화부 | 8: 가스 입구 |
| 9: 플라즈마원 | 10: 코일 | 11': 코일 |
| 13: DC 전원 | 13': DC 전원 | 14: 스위치 |
| 16: 펄스 전원 | 16": 펄스 교류 전원 | 20: 아크 증발원 |
| 30: 공작물 | 31: 중간층 | 32: 기능층 |
| 33: 다중 층 | 34: 전이층 | 35: 커버층 |

도면

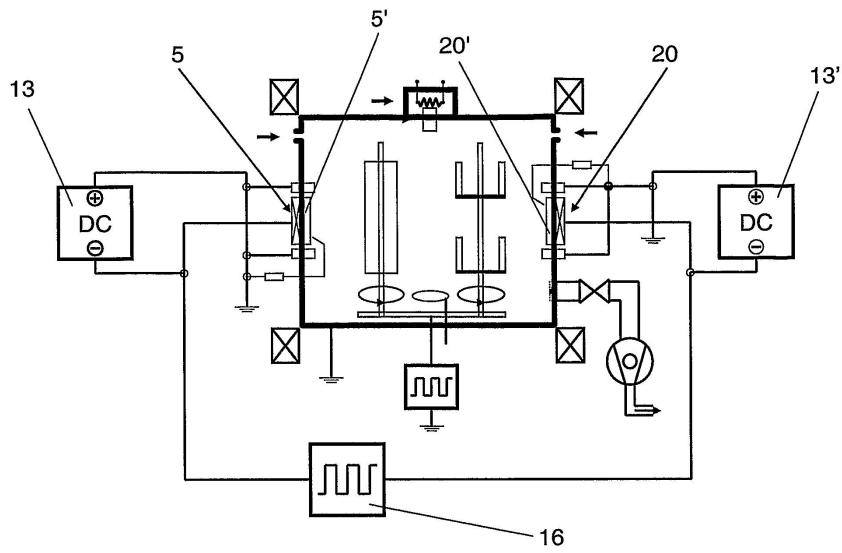
도면1



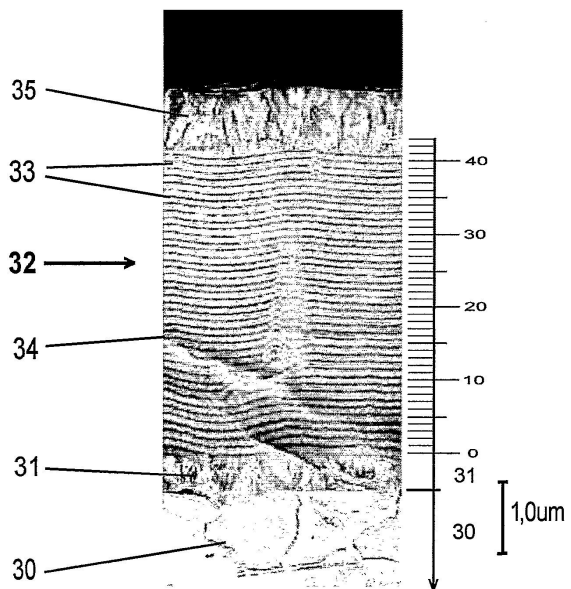
도면2



도면3



도면4



도면5

