



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월08일
(11) 등록번호 10-2299610
(24) 등록일자 2021년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/076 (2006.01) C01B 21/064 (2006.01)
C09D 1/00 (2020.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/076 (2013.01)
C01B 21/064 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0011876
(22) 출원일자 2019년01월30일
심사청구일자 2019년01월30일
(65) 공개번호 10-2020-0094421
(43) 공개일자 2020년08월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR100448714 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김대은
서울특별시 동작구 상도로 346-1, 106동 501호(상도동, 상도엠펙타운센트럴파크아파트)
펜코프올릭세이
경기도 고양시 덕양구 도래울3로 33, 406-603
서국진
서울특별시 송파구 오금로32길 5 삼익아파트 203동 401호
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

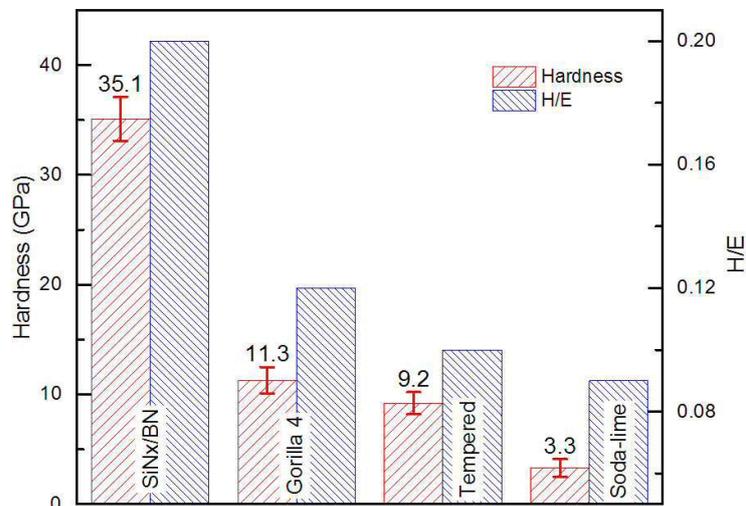
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 향상된 내마모성 및 유연성을 갖는 투명 나노막 적층 구조체

(57) 요약

본 발명은 향상된 내마모성과 유연성을 갖는 투명 구조체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 구조체는 금속 및 준금속속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물 나노막;과 질화붕소 나노막;이 교번 적층된 나노막 적층 구조체이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020140146203 A
KR1020170009231 A
KR101733145 B1
KR1020170138444 A
KR1020170076694 A
KR1020110007377 A
J. Musil, RSC Advances 2015, 5, pages
60482-60495*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711035270
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	리더연구자지원사업
연구과제명	무한 내마모 연구단(3/3,3단계)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

보호 대상물의 표면 영역 상 위치하여 보호 대상물에 내마모성을 부여하는 플렉시블 하드 코팅용 나노막 적층 구조체이며, 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물 나노막;과 질화붕소 나노막;이 교번 적층되고, 상기 질화물 나노막과 상기 질화붕소 나노막은 각각 비정질 막인, 나노막 적층 구조체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께는 서로 독립적으로 서브-나노미터 오더(sub-nanometer order) 내지 나노미터 오더(nanometer order)인 나노막 적층 구조체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 나노막 적층 구조체의 적어도 표면 영역에는 서브 나노미터(sub-nanometer) 두께의 상기 질화붕소 나노막이 위치하는 나노막 적층 구조체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 상기 질화물 나노막, 상기 질화붕소 나노막 또는 상기 질화물 나노막과 상기 질화붕소 나노막의 두께가 달라지는 나노막 적층 구조체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 상기 질화붕소 나노막의 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소 또는 증가하는 나노막 적층 구조체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 나노막 적층 구조체는 상기 질화물 나노막과 상기 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층영역을 포함하되, 적층영역별로 적층 방향에 따라 상기 질화붕소 나노막 두께가 감소하는 제1 적층영역, 제2 적층영역 및 제3 적층영역을 포함하는 나노막 적층 구조체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 질화물 나노막의 질화물은 질소 부족(N-deficiency) 상태인 나노막 적층 구조체.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 질화붕소 나노막의 질화붕소는 sp³ 결합을 갖는 나노막 적층 구조체.

청구항 10

제 1항에 있어서,
상기 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께는 서로 독립적으로 1.5nm 내지 0.2nm인 나노막 적층 구조체.

청구항 11

제 1항에 있어서,
상기 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 계면에서 상기 질화물과 질화붕소가 상호 침투한 나노막 적층 구조체.

청구항 12

제 1항에 있어서,
상기 질화물 나노막의 질화물은 티타늄 질화물, 텅스텐 질화물, 실리콘 질화물, 탄탈륨 질화물, 알루미늄 질화물, 크롬 질화물 또는 이들의 복합 질화물인 나노막 적층 구조체.

청구항 13

제 1항에 있어서,
상기 구조체의 두께는 100 내지 200nm인 나노막 적층 구조체.

청구항 14

제 1항에 있어서,
상기 적층체는 질화물의 에너지 밴드갭 사이의 금지대에 에너지 레벨을 제공하는 제1도펀트 및 질화붕소의 에너지 밴드갭 사이의 금지대에 에너지 레벨을 제공 제2도펀트 중 하나 이상의 도펀트를 함유하는 나노막 적층 구조체.

청구항 15

표면의 적어도 일부 영역에 제 1항 내지 제 7항 및 제 9항 내지 제 14항 중 중 어느 한 항에 따른 나노막 적층 구조체가 위치하는 물품.

청구항 16

제 15항에 있어서,
상기 물품은 광학 디바이스, 웨어러블 디바이스, 플렉시블 디바이스, 광전자(optoelectronic) 디바이스, 광발전(photovoltaic) 디바이스 또는 멤스(MEMS; Micro-Electro Mechanical Systems)인 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 내마모성과 유연성을 가져 플렉시블 하드 코팅(flexible hard coating)으로 사용 가능한 투명 나노막 적층 구조체 및 이를 포함하는 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 내마모성 향상은 거시적 규모의 기계 또는 자동차 산업뿐만 아니라 미세 전자 기계 시스템 및 인공 관절과 같은 다양한 생의학 응용 분야에서 핵심적인 기술이다. 마모는 슬라이딩 부분이 포함 된 시스템의 효율성과 수명을 현저하게 감소함에 따라, 자원과 에너지를 절약하기 위해 내마모성 향상을 위한 기술 개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

[0003] 마찰 감소 및 다양한 용도의 마모 방지를 위해, 하드 및 소프트 메탈 코팅, DLC(Diamond-like carbon)등의 수퍼하드 다이아몬드 유사 코팅, 알켄티올 자기조립단분자막과 같은 화학적 코팅, 마이크로나 나노 복합체 코팅 기술등이 개발된 바 있다.

- [0004] 그러나, 웨어러블 전자 장치나 플렉시블 전자 장치등이 광범위하게 개발됨에 따라, 내마모성 뿐만 아니라, 유연성과 탄성, 투명성과 같은 다양한 기계적/광학적 특성들이 조합된 보호막이 요구되고 있다.
- [0005] 최근 유연하면서도 내-스크래치성을 갖는 유기 코팅 기술(Xu, J., Asatekin, A. & Gleason, K. K. The design and synthesis of hard and impermeable, yet flexible, conformal organic coatings. Adv. Mater. 24, 3692-3696 (2012))이 개발된 바 있으나, 펜슬-테스트(pencil-test)로 수행된 글래스-레벨 내-스크래치성 테스트 결과, 코팅막의 경도가 1GPa에 미치지 못하였다. 이러한 경도는 통상의 소다-라임 유리보다 5~10배 낮은 값이며, 통상의 무기 기반 내마모성 코팅층에 비해서는 20~30배 낮은 값이다.
- [0006] 살핀 바와 같이, 유기물 기반 코팅은 높은 유연성을 가질 수 있으나, 경도 및 내-스크래치성(scratch resistance) 향상에는 한계가 있으며, 무기물 기반 코팅의 경우 경도가 높고 내마모성이 좋으나 탄성이 거의 없고 큰 취성(brittle)을 가져 유연성, 탄성 향상에는 그 한계가 있다.
- [0007] 이에, 높은 경도를 가지면서도 유연성 및 광학적 투명성을 모두 만족하는 코팅 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Adv. Mater. 24, 3692-3696 (2012)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 우수한 기계적 물성을 가지면서도, 높은 유연성과 투명성을 갖는 나노막 적층 구조체를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 플렉시블 하드 코팅(flexible hard coating)의 요건을 만족하여, 플렉시블 하드 코팅으로 사용 가능한 나노막 적층 구조체를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상온 공정에 의해 제조 가능하여, 표면을 보호하고자 하는 물품(보호 대상물)의 물질에 실질적인 제약이 없고, 물품이 열적 손상으로부터 자유로울 수 있는 나노막 적층 구조체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체는 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물 나노막;과 질화붕소 나노막;이 교번 적층된 구조체를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께는 서로 독립적으로 서브-나노미터 오더(sub-nanometer order) 내지 나노미터 오더(nanometer order)일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 나노막 적층 구조체의 적어도 표면 영역은 질화물 나노막과 서브 나노미터(sub-nanometer) 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층영역이 위치할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 질화물 나노막, 질화붕소 나노막 또는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께가 달라질 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 질화붕소 나노막의 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소 또는 증가할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층영역을 포함하되, 적층영역별로 적층 방향에 따라 질화붕소 나노막 두께가 감소하는 제1 적층영역, 제2 적층영역 및 제3 적층영역을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막의 질화물은 질소 부족(N-deficiency) 상태일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막은 각각 비정질 막일

수 있다.

- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화붕소 나노막의 질화붕소는 sp3 결합을 가질 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께는 서로 독립적으로 0.2nm 내지 5.0nm일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 서로 접하는 질화붕소 나노막의 두께를 질화물 나노막의 두께로 나눈 두께비는 0.2 내지 1.2일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 계면에서 질화물과 질화붕소가 상호 침투(intermixed)할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막의 질화물은 티타늄 질화물, 텅스텐 질화물, 실리콘 질화물, 탄탈륨 질화물, 알루미늄 질화물, 크롬 질화물 또는 이들의 복합 질화물일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 구조체의 두께는 100 내지 1000nm일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 적층체는 질화물의 에너지 밴드갭 사이의 금지대에 에너지 레벨을 제공하는 제1도펀트 및 질화붕소의 에너지 밴드갭 사이의 금지대에 에너지 레벨을 제공 제2도펀트 중 하나 이상의 도펀트를 함유할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 표면의 적어도 일부 영역에 상술한 나노막 적층 구조체가 위치하는 물품을 포함한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어, 물품은 광학 디바이스, 웨어러블 디바이스, 플렉시블 디바이스, 광전자(optoelectronic) 디바이스, 광발전(photovoltaic) 디바이스 또는 맴스(MEMS; Micro-Electro Mechanical Systems)를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체는 서브 나노미터 두께의 질화물 나노막과 서브 나노미터 두께의 질화물 나노막이 교번 적층된 구조를 가짐에 따라, 금속 질화물이나 탄화물에 기반한 무기 내마모 코팅층에 상응하는 경도를 가지면서도, 종래 고분자나 실록산계에 기반한 유기 내마모 코팅층에 버금가는 탄성회복과 유연성을 가지며, 또한 90% 이상의 높은 가시광 투과성을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체의 투과전자현미경 사진 및 고배율 투과전자현미경(HR-TEM) 사진을 도시한 도면이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체를 X-선 회절분석한 결과를 도시한 도면이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체, 강화유리, Gorilla glass 4 및 석회유리 각각의 하중-변위(Load-Displacement)곡선을 도시한 도면이다.
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체, 강화유리, Gorilla glass 4 및 석회유리 각각의 경도(H)와 경도/영률의 비(H/E)를 도시한 도면이다.
- 도 5는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체 각각의 경도(H)와 경도/영률의 비(H/E)를 도시한 도면이다.
- 도 6은 실시예 2에서 제조된 나노막 적층 구조체의 N₂/Ar의 비에 따른 경도 및 가시광 투과도를 도시한 도면이다.
- 도 7은 석회유리 및 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체의 가시광 영역대에서의 광투과도를 도시한 도면이다.
- 도 8은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체 각각의 가시광 투과도를 도시한 도면이다.
- 도 9는 실시예 3에서 제조된 나노막 적층 구조체의 DC 바이어스 전압에 따른 경도를 측정 도시한 도면이다.

도 10은 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체의 표면 보호 특성 테스트(내마모 테스트)결과를 도시한 도면이다.

도 11은 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체-PET 기판을 물리적으로 굽혀 관찰한 광학 사진이다.

도 12는 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체의 라만 분광 분석 결과 및 X선 광전자 분광 분석 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체 및 이를 포함하는 디바이스를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0032] 본 출원인은 투명한 플렉시블 하드 코팅 구조체를 개발하고자 장기간 심도깊은 연구를 수행한 결과, 서로 상이한 질화물 나노막이 교번 적층된 적층구조를 형성하되, 경질의 질화물 나노막, 특히 질소 부족 상태의 경질의 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 교번 적층되는 경우, 동시에 만족하기 어려운, 높은 경도, 우수한 유연성 및 가시광 투명성을 모두 만족할 수 있음을 발견하고, 이에 대한 연구를 심화한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0033] 본 발명을 상술함에 있어, 특별한 두께의 한정이 없는 한, 나노막은 나노미터 오더(nanometer order) 내지 서브 나노미터 오더(sub-nanometer order)의 두께를 갖는 막을 의미한다.
- [0034] 나노미터 오더 내지 서브 나노미터 오더의 두께는 수 나노미터 내지 수 옹스트롬의 두께를 의미할 수 있으며, 일 구체예로, 9nm 내지 0.1nm의 두께, 일 구현예로, 0.2 내지 1.5nm의 두께를 갖는 막을 의미할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서, 서브 나노미터 오더(sub-nanometer order)의 두께는 나노미터 미만의 두께, 즉, 옹스트롬 오더(Å order)의 두께를 의미한다. 구체적으로, 서브나노미터 오더의 두께, 옹스트롬 오더의 두께 또는 서브나노미터의 두께는 1 내지 9Å(0.1 내지 0.9nm)의 두께, 구체적으로 0.2 내지 0.9nm, 보다 구체적으로 0.2 내지 0.7nm의 두께를 의미할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서, 비-서브 나노미터 오더의 두께는 나노미터 오더의 두께를 의미한다. 구체적으로, 비-서브 나노미터 오더의 두께는 1 내지 9nm의 두께, 구체적으로 1.0 내지 1.5nm의 두께를 의미할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서, 특별한 한정이 없는 한 질화물 막의 질화물은 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물을 의미할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체는 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물 나노막; 및 질화붕소 나노막;이 순차적으로 교번 적층된 적층체를 포함한다. 일 구체예로, 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막-질화붕소 나노막-질화물 나노막-질화붕소 나노막등의 순으로 적층되거나, 질화붕소 나노막-질화물 나노막-질화붕소 나노막-질화물 나노막등의 순으로 적층될 수 있으며, 일 구현예로, 질화물 나노막-질화붕소 나노막-질화물 나노막-질화붕소 나노막등의 순으로 적층될 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 순차적으로 교번 적층된 구조를 가짐으로써, 수십 나노미터 내지 수 마이크로미터 오더의 질화물 후막과 질화붕소 후막 또는 이러한 후막들의 적층체에서 나타나는 물성과는 상이한 물성을 가질 수 있으며, 놀랍도록 향상된 물성(강도, 영률, 탄성회복률, 투명도등의 기계적, 광학적 물성)을 가질 수 있다.
- [0040] 상세하게, 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 순차적으로 교번 적층된 구조를 가짐으로써, 동시에 만족하기 어려운 특성, 즉, 내마모성 코팅에 사용되는 무기물의 경도에 버금가는 높은 경도, 내마모성 코팅에 사용되는 유기물에 근접한 우수한 유연성 및 투명 전극에 버금가는 가시광 투명성의 물성을 모두 만족할 수 있다.
- [0041] 교번 적층되는 각 나노막이 물질(질화물 또는 질화붕소)의 치밀한(dense)한 연속체(continuum)의 막 형태를 안

정적으로 유지하며 보다 향상된 기계적/광학적 물성을 가질 수 있도록, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께는 서로 독립적으로 0.2 내지 5.0nm, 구체적으로 0.2 내지 1.5nm일 수 있다. 보다 구체적으로, 질화물 나노막의 두께는 0.2 내지 5.0nm, 구체적으로 0.2 내지 1.5nm, 보다 구체적으로 0.5 내지 1.5nm 두께일 수 있으며, 질화붕소 나노막의 두께는 0.2 내지 5.0nm, 구체적으로 0.2 내지 1.5nm, 보다 구체적으로 0.2 내지 1.3nm, 보다 더 구체적으로, 0.3 내지 1.1nm의 두께일 수 있다.

- [0042] 유리한 예에 있어, 나노막 적층 구조체는 서브 나노미터 두께(0.1 내지 0.9nm), 구체적으로 0.2 내지 0.9nm, 보다 구체적으로 0.3 내지 0.7nm의 질화붕소 나노막을 포함할 수 있다. 질화붕소 나노막이 상술한 서브 나노미터 두께를 갖는 경우 나노막 적층 구조체의 기계적 강도가 놀랍도록 향상될 수 있으며, 기계적 강도의 향상과 함께 유연성 또한 향상될 수 있다.
- [0043] 상세하게, 질화붕소 나노막이 서브 나노미터 두께를 갖는 경우 동일한 두께의 질화물 막과 비- 서브 나노미터 두께(1 내지 9nm), 구체적으로 1.0 내지 1.5nm의 질화붕소 나노막이 교번 적층된 구조체 대비 140% 이상의 경도 향상이 이루어질 수 있으며, 110% 이상의 경도/영률의 향상이 이루어질 수 있다.
- [0044] 구체적인 일 예로, 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막과 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있다. 다른 예로, 나노막 적층 구조체는 서브 나노미터 두께의 질화물 나노막과 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있다. 또 다른 예로, 나노막 적층 구조체는 비-서브 나노미터(나노미터 오더) 두께의 질화물 나노막과 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있다.
- [0045] 이때, 나노막 적층 구조체가 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막을 포함한다 함은 나노막 적층 구조체를 이루는 모든 질화붕소 나노막의 두께가 서브 나노미터 두께인 것으로 한정되어 해석되어서는 안된다.
- [0046] 나노막 적층 구조체가 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막을 포함한다 함은 나노막 적층 구조체의 적어도 일부 영역에 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막이 위치하는 경우를 포함하며, 질화물 나노막과 교번 적층되는 질화붕소 나노막 중 적어도 하나 이상의 질화붕소 나노막의 두께가 서브 나노미터 두께인 경우를 포함한다.
- [0047] 상술한 바와 같이, 질화붕소 나노막이 서브 나노미터 두께인 경우, 놀랍도록 향상된 경도를 가질 수 있으며, 이러한 특성은 내마모성 향상에 매우 유리하다. 이에, 나노막 적층 구조체의 적어도 표면 영역에는 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막이 위치하는 것이 유리하다. 이때, 나노막 적층 구조체의 표면 영역은 적층체의 총 두께를 T_{total} 로 하여, 나노막 적층 구조체의 표면에서부터 $0.1T_{total}$ 내지 $0.5T_{total}$ 에 이르는 깊이까지의 영역을 의미할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 교번 적층된 구조를 기반으로 한다. 이에 따라, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 일정한 두께의 질화물 나노막과 일정한 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층되며 나노막 적층 구조체가 균일한 물성을 가질 수 있다.
- [0049] 이와 달리, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 질화물 나노막, 질화붕소 나노막 또는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께가 달라질 수 있으며, 두께의 변화에 의해, 적층 방향에 따라 또한 나노막 적층 구조체 전체적으로, 강도나 연성, 탄성등과 같은 기계적 물성이 변화될 수 있다. 이때, 적층 방향은 나노막 적층 구조체에서, 나노막 적층 구조체를 이용하여 보고하고자 하는 물품과 접하는 측에서 표면측으로의 방향을 의미할 수 있다.
- [0050] 즉, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 질화물 나노막 또는 질화붕소 나노막 두께가 동일하거나, 적층 방향으로 질화물 나노막 또는 질화붕소 나노막 두께가 연속적 또는 불연속적으로 달라질 수 있다. 일 예로, 적층 방향으로 질화물 나노막 또는 질화붕소 나노막 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가 또는 감소할 수 있다.
- [0051] 상술한 바와 같이, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 질화물 나노막, 질화붕소 나노막 또는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께가 변화될 수 있으며, 이에 따라 나노막 적층 구조체는 적층 방향(두께 방향)에 따라 상이한 기계적/광학적 물성을 가질 수 있다.
- [0052] 구체예로, 나노막 적층 구조체는 하기 I) 내지 VIII) 중 어느 하나를 만족할 수 있다.
- [0053] I) 일정한 두께의 질화물 나노막과 일정한 두께의 질화붕소 나노막
- [0054] II) 일정한 두께의 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화붕소 나노막
- [0055] III) 일정한 두께의 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화붕소 나노

막

- [0056] IV) 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화물 나노막과 일정한 두께의 질화붕소 나노막
- [0057] V) 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화물 나노막과 일정한 두께의 질화붕소 나노막
- [0058] VI) 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화붕소 나노막
- [0059] VII) 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화붕소 나노막
- [0060] VIII) 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화붕소 나노막
- [0061] VIII) 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화붕소 나노막
- [0062] 이때, 막의 두께가 적층 방향으로 연속적으로 변화(증가 또는 감소)한다 함은, 일 물질의 나노막(일 예로 질화물 나노막)을 사이에 두고 서로 인접하는 다른 일 물질의 두 나노막(일 예로, 두 질화붕소 나노막)의 두께가 증가 또는 감소함을 의미하는 것이며, 이러한 증가 또는 감소가 나노막 적층 구조체의 일부, 구체예로 적어도 T_{total} 기준 $0.1T_{total}$ 내지 전 두께에서 이루어진 것을 의미할 수 있다.
- [0063] 또한, 막의 두께가 적층 방향으로 불연속적으로 변화(증가 또는 감소)한다 함은, 나노막 적층 구조체가 서로 상이한 두께의 일 물질의 나노막(질화물 또는 질화붕소의 나노막)을 포함하되, 서로 인접하여 교번 적층되는 일 질화물 나노막과 일 질화붕소 나노막을 단위막으로 하여, 서로 인접하는 적어도 둘 이상의 단위막에서 질화물 나노막과 일 질화붕소 나노막의 두께가 동일한(두께 변화가 없는) 경우를 의미할 수 있다.
- [0064] 구체예로, 막의 두께가 적층 방향으로 불연속적으로 변화(증가 또는 감소)한다 함은, 적층 방향으로 제1-1두께를 갖는 질화물 나노막과 제2-1 두께를 갖는 질화붕소 나노막이 M의 횡수(M은 2 이상의 자연수)로 교번 적층되고, 다시 제1-2두께를 갖는 질화물 나노막과 제2-2 두께를 갖는 질화붕소 나노막이 N의 횡수(N은 M과 독립적으로 2 이상의 자연수)로 교번 적층되되, 제1-1두께와 제1-2두께 및/또는 제2-1두께와 제2-2두께가 서로 상이한 경우를 의미할 수 있다. 이때, 동일한 두께를 갖는 질화물 나노막(일 예로, 제1-1두께)과 질화붕소 나노막(일 예로, 제2-1 두께)이 적층되는 영역의 두께는 T_{total} 기준 $0.1T_{total}$ 내지 $0.9T_{total}$, 구체예로 $0.1T_{total}$ 내지 $0.8T_{total}$ 일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 또한, VIII) 또는 VIII)의 경우에서, 일 질화물 나노막과 일 질화물 나노막의 하부(보호 대상물품 측)에 접하여 위치하는 질화붕소 나노막을 일 단위체로, 나노막 적층 구조체는 하기 VIII') 내지 VIII') 중 어느 하나를 만족할 수 있다.
- [0066] VIII') 단위체의 두께가 일정하게 유지되며, 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화붕소 나노막
- [0067] VIII) 단위체의 두께가 일정하게 유지되며, 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소하는 질화물 나노막과 적층 방향으로 두께가 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 질화붕소 나노막
- [0068] 이때, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께는 서로 독립적으로 0.2nm 내지 5.0nm일 수 있음에 따라, 단위체의 두께는 0.4nm 내지 10.0nm일 수 있으며, 구체예에 따라, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께가 서로 독립적으로 0.2nm 내지 1.5nm인 경우 단위체의 두께는 0.4 내지 3.0nm일 수 있다. 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막을 고려하는 경우, 구체예에 있어, 단위체의 두께는 0.8 내지 2.4nm일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 또한, 보다 향상된 기계적, 광학적 물성을 가질 수 있도록, 앞서 상술한 I) 내지 VIII)의 경우를 포함하는 나노막 적층 구조체에서, 적층 방향으로 단위체의 두께가 변화될 수는 있으나, 나노막 적층 구조체에 속하는 각 단위체의 두께가 0.8 내지 2.4nm의 범위에 속하는 것이 좋다.
- [0070] 유리하게, 나노막 적층 구조체의 적층 방향으로 질화붕소 나노막의 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소 또는 증가할 수 있다. 이는, 질화붕소 나노막의 두께를 서브 나노미터 오더에 이르기까지 감소시키는 경우 기계적 강도와 유연성을 놀랍도록 향상시킬 수 있으나, 질화붕소 나노막의 두께를 증가시키는 경우 나노막 적층 구조체의

가시광 투명도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 이에, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막 중 적층 방향으로 질화붕소 나노막의 두께를 연속적 또는 불연속적으로 감소 또는 증가시킴으로써, 나노막 적층 구조체의 강도, 유연성 및 광학적 투명성이 동시에 향상될 수 있다.

[0071] 적층 방향으로 질화붕소 나노막의 두께가 연속적 또는 불연속적으로 감소 또는 증가하는 구조의 일 예로, 나노막 적층 구조체는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 교번 적층된 적층영역을 포함하되, 적층영역별로 적층 방향에 따라 질화붕소 나노막 두께가 감소하는 제1 적층영역, 제2 적층영역 및 제3 적층영역을 포함할 수 있다. 또한, 제1 적층영역, 제2 적층영역 및 제3 적층영역은 적층 방향으로 순차적으로 적층된 것일 수 있다. 이때, 적층 영역은 나노막 적층 구조체에서 각각 동일한 두께를 갖는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 교번 적층된 영역을 의미하는 물론이며, 적층 영역의 두께는 T_{total} 기준 $0.1T_{total}$ 내지 $0.9T_{total}$, 구체예로 $0.1T_{total}$ 내지 $0.8T_{total}$ 일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 상대적으로 가장 두꺼운 두께의 질화붕소 나노막이 구비되는 제1 적층영역은 경도와 같은 기계적 물성이 다소 떨어질 수 있으나, 나노막 적층 구조체의 가시광 투명도를 크게 향상시킬 수 있으며, 제1 적층영역 대비 보다 감소된 두께의 질화붕소 나노막이 구비되는 제2 적층영역 및 제2 적층영역 대비 보다 감소된 두께의 질화붕소 나노막이 구비되는 제3 적층영역은 제1 적층영역 대비 다소 떨어지는 가시광 투명도를 가지나 나노막 적층 구조체의 경도 및 유연성을 크게 향상시킬 수 있으며, 나노막 적층 구조체의 표면에 현저하게 높은 경도를 부여할 수 있다.

[0073] 구체예로, 제1 적층영역 내지 제3 적층영역에서 질화물 나노막은 동일한 두께 또는 적층영역별로 상이한 두께를 가질 수 있으나, 나노막 적층 구조체의 기계적 물성 향상 측면에서 유리하게 비-서브 나노미터의 두께, 실질적으로 1.0 내지 1.5nm의 두께를 가질 수 있다.

[0074] 구체예로, 광 투명도 향상측면에서 제1 적층영역의 질화붕소 나노막의 두께는 비-서브 나노미터의 두께, 실질적으로 1.0 내지 1.5nm의 두께를 가질 수 있다. 기계적 물성 및 유연성 향상측면에서 제2 적층영역의 질화붕소 나노막과 제1 적층영역의 질화붕소 나노막의 두께는 각각 서브 나노미터 두께일 수 있다. 실질적으로 제2 적층영역의 질화붕소 나노막의 두께는 0.9 내지 0.5nm 두께일 수 있으며, 제3 적층영역의 질화붕소 나노막의 두께는 0.2 내지 0.5nm 두께이되, 제3 적층영역의 질화붕소 나노막의 두께는 제2 적층영역의 질화붕소 나노막의 두께보다 작을 수 있다.

[0075] 질화물 나노막의 질화물은 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물일 수 있으며, 금속은 전이금속 및 전이후금속을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 질화물은 높은 경도를 갖는(경질의) 티타늄 질화물, 텅스텐 질화물, 실리콘 질화물, 탄탈륨 질화물, 알루미늄 질화물, 크롬 질화물 또는 이들의 복합 질화물등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 질화물 나노막의 질화물은 화학양론비 기준 질소부족상태일 수 있다. 나노막 적층 구조체의 기계적 강도와 유연성은 상술한 서브 나노미터 두께의 질화붕소 나노막에 의해 크게 향상될 수 있으며, 이와 독립적으로, 질소부족상태의 질화물에 의해서도 나노막 적층 구조체의 기계적 강도와 유연성이 크게 향상될 수 있다.

[0077] 상세하게, 질화물 나노막이 질소부족상태인 경우, 화학양론비를 만족하는 질화물이 구비된 동일 구조 및 동일 디멘전의 나노막 적층 구조체 대비 120%에 이르도록 경도가 향상될 수 있다.

[0078] 구체적으로, 일정한 정도까지의 질소 부족 상태에서는 화학양론비를 갖는 질화물 막과 실질적으로 거의 유사한 기계적 강도 및 유연성을 나타내나, 특정 정도를 넘어서는 질소 부족 상태의 질화물 나노막이 구비되는 경우, 나노막 적층 구조체가 매우 향상된 기계적 강도 및 유연성을 가질 수 있다.

[0079] 보다 구체적으로, 질화물 나노막의 질화물이 질화물을 구성하는 금속 내지 준금속 1몰에 대해 질화물의 화학양론비에 따라 요구되는 질소의 몰수를 기준몰수로 할 때, 0.2 내지 0.6 기준몰수의 질소를 함유하는 질소 부족 상태인 경우, 나노막 적층 구조체가 매우 향상된 기계적 강도 및 유연성을 가질 수 있다. 나아가, 질화물 나노막의 질화물이 0.35 내지 0.6 기준몰수의 질소를 함유하는 질소 부족 상태인 경우, 우수한 광투과율(일 예로, 80% 이상) 특성 또한 가질 수 있다. 이때, 화학양론비가 상이한 두 종류 이상의 질화물이 자연발생적으로 존재하는 경우, 화학양론비의 기준이 되는 질화물은 상온 및 상압 조건에서 열역학적으로 가장 안정한 질화물(가장 낮은 깃스 자유 에너지를 갖는 질화물)일 수 있음은 물론이다. 또한, 광 투과율에서 광은 가시광, 자외선(UV) 또는 적외선(IR)일 수 있으며, 가시광은 400-700nm 파장 대역의 광을 의미할 수 있고, 자외선은 10nm 내지 400nm 파장 대역의 광, 구체적으로, 320 내지 400nm 파장 대역의 UV-A, 280 내지 320nm 파장 대역의 UV-B, 100

내지 280nm 파장 대역의 UV-C 또는 이들의 조합을 의미할 수 있으며, 적외선은 0.75 μm 내지 1mm 파장 대역의 광, 구체적으로, 0.75 내지 3 μm 파장의 근적외선, 3 내지 25 μm 파장의 적외선, 25 μm 내지 1mm의 원적외선 또는 이들의 조합을 의미할 수 있다.

- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막은 각각 비정질 막일 수 있다. 즉, 일 구현예에서, 나노막 적층 구조체는 비정질의 질화물 나노막과 비정질의 질화붕소 나노막이 교번 적층된 구조체일 수 있다. 알려진 바와 같이, 비정질은 원소들이 단거리 규칙성을 가지나, 장거리 규칙성을 갖지 않는 구조이다. 실험적으로, 비정질 구조는 전자회절 패턴상 회절 점이 아닌 헤일로(halo) 패턴만이 관찰되는 것을 의미할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 질화붕소 나노막은 입방(cubic) 구조의 질화붕소(CBN; Cubic Boron Nitride)의 결합 상태인 sp³ 결합을 가질 수 있다. sp³ 결합을 갖는 질화붕소는 연성과 경도가 모두 높고 90%에 이르는 가시광 투과율을 가져 유리하다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 적층체에서 질화물 나노막과 질화붕소 나노막 간의 계면은 질화물과 질화붕소가 상호 침투(상호 확산)한 구조일 수 있다. 이는 후술하는 제조방법과 같이 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 물리적 충격(충돌)을 수반하는 스퍼터링에 근간하여 형성됨에 따른 것으로, 스퍼터링에 의해 증착 중인 물질이 기 증착된 막의 표면에 충돌 및 확산하며, 질화물과 질화붕소가 상호 확산한 형태로 서로 침투한 계면 영역이 생성될 수 있다.
- [0083] 질화물 나노막과 질화붕소 나노막 간의 계면이 질화물과 질화붕소가 서로 상호 침투(상호 확산)한 구조를 가짐에 따라, 계면 영역은 금속 내지 준금속의 질화물, 질화붕소 뿐만 아니라, 금속 내지 준금속의 붕소화물 또한 함유할 수 있다.
- [0084] 서브 나노미터의 두께 및 이러한 상호 침투한 계면 구조 및 물리적 충격에 기반한 스퍼터링 증착에 의해 제조된 나노막 적층 구조체는 적층되는 나노막간의 결합력 및 나노막 적층 구조체와 보호대상 물품간의 결합력을 향상시켜, 반복적 응력 인가에도 계면 박리나 크랙등의 형성이 방지되어 향상된 내구성을 가질 수 있다.
- [0085] 또한, 질소 부족상태의 질화물 나노막 및 서브 나노미터 두께의 질화붕소막과 함께, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막간의 계면에서 질화물과 질화붕소가 상호 침투한(상호 혼합된, intermixed) 구조를 가짐으로써, 나노막 적층 구조체가 보다 더 향상된 경도(H, Hardness), H/E(H=경도, E=영률), 탄성 회복률등을 가질 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체에 있어, 적층체의 두께는 수십 내지 수백 나노미터 수준일 수 있으며, 가능한 얇은 두께로 서브 나노미터 수준의 질화물 나노막과 질화물 나노막의 교번 적층에 의해 무기 내마모 코팅층에 상응하는 경도, 유기 내마모 코팅층에 버금가는 탄성회복과 유연성, 및 가시광 투명성등의 물성이 안정적으로 확보되는 측면에서 적층체의 두께(총두께)는 100 내지 1000nm, 구체예로, 100 내지 200nm일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체는 보호 대상물의 표면 영역 상 위치하여 보호 대상물에 내마모성을 부여하는 구조체일 수 있으며, 보호 대상물이 마찰에 의해 마모 내지 손상되는 것을 방지하는 구조체일 수 있다.
- [0088] 보호 대상물은 마찰에 의한 손상으로부터 보호하고자 하는 물품이면 어떠한 물품이든지 무방하다. 구체예로, 보호 대상물은 절삭공구와 금형을 비롯한 자동차부품, 반도체부품, 가전제품, 각종 제조장치나 산업기계등과 같이 전통적으로 내마모 코팅층이 사용되는 장치나 물품을 포함할 수 있다.
- [0089] 나아가, 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체가 우수한 광학적 특성, 종래 유기 기반 내마모 코팅층에 버금가는 유연성 및 종래 세라믹 기반 내마모 코팅층에 버금가는 높은 기계적 물성을 가짐에 따라, 보호 대상물은 광학 디바이스, 웨어러블 디바이스, 플렉시블 디바이스, 광전자(optoelectronic) 디바이스, 광발전(photovoltaic) 디바이스 또는 멤스(MEMS; Micro-Electro Mechanical Systems)를 포함할 수 있다.
- [0090] 이때, 필요시, 보호 대상물의 표면에는 나노막 적층 구조체와의 보다 강한 결합을 위한 접착층(adhesion layer)이 위치할 수 있으며, 보호 대상물은 물품 자체 뿐만 아니라, 표면에 접착층이 형성된 물품을 포함할 수 있다. 접착층(adhesion layer)은 보호 대상물의 구체 물질을 고려하여, 보호 대상물의 표면에 이종물질의 코팅층 형성시 코팅층과 보호 대상물간의 결합력을 향상시키기 위해 해당 보호 대상물에 통상적으로 사용하는 물질이면 족하다.
- [0091] 상술한 바와 같이, 나노막 적층 구조체가 적용되는 보호 대상물품의 종류, 용도, 사용환경등에서 요구하는 물성

등을 고려하여 요구되는 물성을 만족하도록, I) 내지 VIII)(VIII'), VIII)'의 경우를 포함) 중 어느 하나의 요건을 가짐으로써, 내마모 구조체의 물성(경도, H/E, 탄성회복률, 광투과도등)이 제어될 수 있다.

- [0092] 나아가, 질화물 나노막이나, 및/또는 질화붕소 나노막이 도펀트로 도핑됨으로써, 내마모 구조체의 전기적 특성 또한 조절될 수 있다.
- [0093] 상세하게, 나노막 적층 구조체는 질화물의 에너지 밴드갭 사이의 금지대에 에너지 레벨을 제공하는 제1도펀트 및 질화붕소의 에너지 밴드갭 사이의 금지대에 에너지 레벨을 제공 제2도펀트 중 하나 이상의 도펀트를 함유할 수 있으며, 이러한 도펀트에 의해 나노막 적층 구조체의 전기 저항이 제어될 수 있다. 도펀트는 해당 질화물 이나 질화붕소에서 전기적 특성 조절을 위해 통상적으로 사용하는 것으로 알려진 도펀트이면 무방하며, 본 발명이 도펀트의 유무나 도펀트의 구체 물질에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0094] 이때, 질화물 또는 질화붕소의 에너지 밴드갭 사이의 금지대는, 진공 상 전자의 에너지를 기준(0)으로 도시한 에너지 밴드 다이어그램(energy band diagram)상, 질화물 또는 질화붕소의 전도대 최소 에너지 레벨과 가전자대 최대 에너지 레벨 사이의 에너지 레벨 영역을 의미함은 물론이다.
- [0095] 나노막 적층 구조체가 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 순차적으로 교번 적층된 적층체를 포함하며, 적층체의 최 하부에는 질화물 나노막이 위치하며 최 상부에는 질화붕소 나노막이 위치할 수 있다.
- [0096] 이때, 필요시, 나노막 적층 구조체는 적층체의 상부에 위치하는 표면층을 더 포함할 수 있으며, 이러한 표면층은 내마모성, 내-스크래치성, 내열성, 광투과율등을 향상 또는 부여하기 위해 종래 사용되는 물질의 층이면 족하며, 이와 달리 적층체를 이루는 질화물 나노막의 질화물과 동일한 물질의 막일 수 있다.
- [0097] 일 구체예로, 표면층은 전이금속 내지 준금속의 질화물, 전이금속 내지 준금속의 산화물, 전이금속 내지 준금속의 탄화물, 전이금속 내지 준금속의 탄질화물, DLC(diamond like carbon), 다이아몬드등일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 표면층의 두께는 나노막 적층 구조체의 광학적 특성이나 기계적 물성에 악영향을 주지 않는 한 크게 제한되지 않는다.
- [0098] 본 발명은 표면의 적어도 일부 영역에 상술한 나노막 적층 구조체가 위치하는 물품을 포함한다.
- [0099] 물품(보호 대상물)은 마찰에 의한 손상으로부터 보호하고자 하는 물품이면 어떠한 물품이든지 무방하다. 구체예로, 물품은 절삭공구와 금형을 비롯한 자동차부품, 반도체부품, 가전제품, 각종 제조장치나 산업기계등과 같이 전통적으로 내마모 코팅층이 사용되는 장치등을 포함할 수 있다.
- [0100] 나아가, 상술한 나노막 적층 구조체가 우수한 광투명성, 유연성 및 고 경도 특성을 모두 가짐에 따라, 물품은 광학 디바이스, 웨어러블 디바이스, 플렉시블 디바이스, 광전자(optoelectronic) 디바이스, 광발전(photovoltaic) 디바이스 또는 멤스(MEMS; Micro-Electro Mechanical Systems)등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 본 발명은 상술한 나노막 적층 구조체의 제조방법을 포함한다.
- [0102] 나노막 적층 구조체의 제조방법을 상술함에 있어, 금속 및 준금속, 질화물 나노막, 질화붕소 나노막, 적층체, 나노막 적층 구조체의 적층 구조, 나노막 적층 구조체의 디멘전등은 앞서 나노막 적층 구조체에서 상술한 바와 유사 내지 동일하며, 이에, 나노막 적층 구조체의 제조방법은 앞서 나노막 적층 구조체에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0103] 본 발명은 상술한 나노막 적층 구조체의 제조방법을 포함한다.
- [0104] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법은 합질소 분위기 하, 보호 대상물의 표면 상, 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟을 스퍼터링하여 질화물 나노막을 형성하는 제1공정;과 합질소 분위기 하, 붕소나 질화붕소 타겟을 스퍼터링하여 질화붕소 나노막을 형성하는 제2공정;을 교번 반복 수행하여 나노막 적층 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법에 있어, 단위공정에 의해 서로 접하는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막인 한 쌍의 막의 두께에서 질화붕소 나노막이 차지하는 두께비; 제1공정에서 질화물 나노막의 두께; 제2공정에서 질화붕소 나노막의 두께; 및 단위 공정이 반복 수행시 단위 공정 별 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께;에서 선택되는 하나 이상의 인자(factor)를 제어하여, 나노막 적층 구조체의 경도, 경도/영률 비 및 광 투과도에서 하나 이상 선택되는 물성을 조절할 수 있다. 이때, 광 투과도는 가시광 투과도, 자외선 투과도 또는 적외선 투과도일 수 있다.

- [0106] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법에 있어, 제1공정에서 질화물 나노막의 증착 속도와 제2공정에서 질화붕소 나노막의 증착 속도는 서로 독립적으로 1.00nm/sec 이하일 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법에 있어, 제1공정 및 제2공정은 60℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법에 있어, 제1공정과 제2공정의 각각의 공정에서 타겟의 스퍼터링은 서로 독립적으로, DC 펄스 스퍼터링(direct current pulse sputtering)이나 RF 스퍼터링으로 수행될 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법에 있어, DC 펄스 스퍼터링은 15 내지 50V, 구체적으로, 25 내지 40V의 바이어스 전압(pulse DC bias voltage), 1 내지 20 kHz 주파수(frequency), 10-90%의 펄스 듀티(pulse duty)에서 수행될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법에 있어, 제1공정과 제2공정은 동일한 합질소 분위기에서 수행되며, 합질소 분위기에 함유된 질소가스 부피/비질소 가스 부피의 부피비는 0.1 내지 2.0일 수 있다.
- [0111] 상세하게, 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법은 합질소 분위기 하, 보호 대상물의 표면 상, 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟을 스퍼터링하여 질화물 나노막(금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 질화물 나노막)을 형성하는 제1공정;과 합질소 분위기 하, 붕소 타겟이나 질화붕소 타겟을 스퍼터링하여 질화붕소 나노막을 형성하는 제2공정;을 단위 공정으로, 단위 공정을 반복 수행하여 나노막 적층 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0112] 본 발명에 따른 나노막 적층 구조체의 제조방법은 반응성 마그네트론 스퍼터링을 이용하여, 보호 대상물의 표면 영역 상, 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟을 스퍼터링하고 순차적으로 붕소 타겟이나 질화붕소 타겟을 스퍼터링하는 공정을 반복함으로써, 질화물 나노막과 질화붕소 나노막이 순차적으로 교번 증착된 나노막 적층 구조체를 형성할 수 있다.
- [0113] 반드시 이로 제한되는 것은 아니나, 제1공정과 제2공정은 단일한 챔버 내에서 수행될 수 있으며, 챔버 내에 질화붕소 또는 붕소 타겟과 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟이 모두 구비되고, 증착 대상(일 예로, 기관, 보호대상물등)이 위치하는 홀더가 이동하되, 질화붕소 또는 붕소 타겟에 의해 증착이 이루어지는 영역과 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟에 의해 증착이 이루어지는 영역으로 번갈아 이동함으로써, 제1공정과 제2공정이 교번 수행될 수 있다.
- [0114] 앞서 나노막 적층 구조체에서 상술한 바와 같이, 단위공정에 의해 서로 접하는 질화물 나노막과 질화붕소 나노막인 한 쌍의 막의 두께에서 질화붕소 나노막이 차지하는 두께비; 제1공정에서 질화물 나노막의 두께; 제2공정에서 질화붕소 나노막의 두께; 및 단위 공정이 반복 수행시 단위 공정 별 질화물 나노막과 질화붕소 나노막의 두께;에서 선택되는 하나 이상의 인자(factor)를 제어하여, 나노막 적층 구조체의 경도, 경도/영률 비 및 광 투과도에서 하나 이상 선택되는 물성이 조절될 수 있다.
- [0115] 합질소 분위기 하 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟을 스퍼터링하고, 합질소 분위기 하 질화붕소 또는 붕소 타겟을 스퍼터링하는 반응성 스퍼터링에 기반한 공정은, 서브 나노미터 수준으로 매우 정밀하게 질화물 나노막이나 질화붕소 나노막의 교번 적층을 가능하게 함과 동시에, 물리적 충돌을 수반하는 반응성 스퍼터링에 의해 질화물과 질화붕소가 상호 침투한(intermixed) 형태의 계면을 갖는 나노막 적층 구조체가 제조될 수 있으며, 실질적으로 상온 공정을 통해 다양한 보호대상물 표면에 나노막 적층 구조체가 형성될 수 있다.
- [0116] 또한, 합질소 분위기 하 금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟을 스퍼터링하고, 합질소 분위기 하 질화붕소 또는 붕소 타겟을 스퍼터링하는 반응성 스퍼터링에 기반한 공정은 합질소 분위기를 제어하는 것으로, 질화물 나노막의 질소 부족 정도를 용이 제어할 수 있다.
- [0117] 타겟(금속 및 준금속에서 하나 이상 선택되는 원소의 타겟 또는 질화붕소나 붕소 타겟)의 스퍼터링은 대면적에서도 균일하게 제어된 두께를 갖는 나노막이 형성될 수 있는 DC 스퍼터링(DC 펄스 스퍼터링을 포함함), RF 스퍼터링 또는 이들의 조합인 것이 좋다. 일 예로, 질화물 나노막을 형성하는 제1공정-질화붕소 나노막을 형성하는 제2공정은 DC 스퍼터링-DC 스퍼터링, DC 스퍼터링-RF 스퍼터링, RF 스퍼터링-DC 스퍼터링, 또는 RF 스퍼터링-RF 스퍼터링 공정으로 수행될 수 있다.
- [0118] 이때, 서브 나노미터 수준의 매우 얇은 막이 증착됨에 따라, 원치 않는 불순물에 의한 영향을 안정적으로 배제

하는 측면에서, 타겟의 순도는 4-나인(99.99%) 이상, 구체적으로 4-나인 또는 5-나인(99.999%)인 것이 좋다.

- [0119] 제1공정 또는 제2공정에서, 막의 증착속도는, 주로, 타겟에 인가되는 전압, 보호 대상물의 온도(증착되는 기체의 온도), 및 증착시의 가스 압력등의 잘 알려진 공정 인자를 제어하여 조절될 수 있으며, 이는 주지된 사실이다.
- [0120] 제1공정 및 제2공정이 질화물 나노막과 질화붕소 나노막을 증착하는 공정임에 따라, 제1공정 및 제2공정 각각에서의 막의 증착 속도는 1.0nm/sec 이하이면 무방하며, 일 구체예로, 0.80nm/sec 이하, 또는 0.50nm 이하, 구체적으로, 0.001 내지 0.50 nm/sec 수준일 수 있으며, 증착 시간을 제어함으로써 목적하는(설계된) 두께로 막을 증착할 수 있다. 일 구체예로, 제1공정에서 질화물 나노막의 증착 속도는 0.010 내지 0.050 nm/sec일 수 있으며, 제2공정에서 질화붕소 나노막의 증착 속도는 0.001 내지 0.010 nm/sec, 구체적으로 0.005 내지 0.010nm/sec일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0121] 제1공정 및 제2공정은 각각 60℃ 이하, 구체적으로는 10 내지 50℃의 온도의 온도에서 수행될 수 있으며, 증착 대상(일 예로, 기관, 보호대상물등)은 60℃ 이하, 구체적으로는 10 내지 50℃의 온도로 유지될 수 있다. 통상의 칼러를 이용하여 막들이 증착되는 보호 대상물의 온도를 60℃ 이하의 저온으로 유지함으로써, 증착 속도를 감소시킬 수 있으며, 증착이 이루어지는 증착 대상(일 예로, 기관, 보호대상물등)이 열 손상으로부터 자유로울 뿐만 아니라, 증착되는 시간(제1공정 또는 제2공정이 수행되는 시간)을 제어하는 것만으로, 안정적으로 재현성있게, 설계된 두께의 막들이 반복적으로 증착될 수 있다.
- [0122] 제1공정 및 제2공정 각각에서, 상술한 증착 속도로 증착이 수행되는 인자들의 구체 조건으로, 증착시 가스 압력은 0.1 내지 1.0 Pa일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 함질소 분위기에서 비 질소 가스 : 질소 가스의 상대적 부피비를 제어함으로써, 제조되는 질화물 나노막의 질소 부족 정도가 조절될 수 있다. 유리하게, 질소 가스의 부피를 비 질소 가스의 부피로 나눈 부피비는 0.1 내지 2.0, 구체적으로, 0.2 내지 1.8, 0.5 내지 1.8, 1.0 내지 1.8, 0.1 내지 1.0, 0.2 내지 0.5, 또는 0.1 내지 0.4일 수 있으며, 이에 의해 화학양론비를 만족하는 질화물 나노막이 구비되는 나노막 적층 구조체 보다 현저하게 향상된 기계적 강도를 갖는 나노막 적층 구조체가 제조될 수 있다. 함질소 가스는 가스 상태로 공급되어 스퍼터링되어 보호 대상물 표면에 증착되는 금속(또는 준금속)에 질소를 제공하여 질화물을 형성할 수 있는 한, 어떠한 질소 함유 물질도 무방하다. 함질소 가스의 구체 예로 질소(N₂)등을 들 수 있으며, 비 질소 가스로 불활성 가스(아르곤, 헬륨등)등을 들 수 있다.
- [0124] DC 스퍼터링시, 증착이 이루어지는 증착 대상(일 예로, 기관, 보호대상물등)에는 음의 DC 전압, 구체적으로는 펄스형 DC 바이어스가 인가될 수 있다. 펄스형 DC 바이어스의 전압은 15 내지 50V, 25 내지 40V, 구체적으로는 30 내지 40V, 보다 구체적으로는 32 내지 38V일 수 있다. 이러한 전압은 0.3nm와 같이 서브 나노미터의 극미세한 두께에서도 안정적으로 연속체의 막이 형성되면서도 막들의 계면에서 상호 침입한 구조가 형성되기에 유리한 전압이다. 펄스형 DC 바이어스는 1 내지 20kHz, 구체적으로 5 내지 20kHz의 펄스, 보다 구체적으로 5 내지 15kHz의 펄스로 인가될 수 있으나, 본 발명이 기재 바이어스(substrate bias) 조건에 의해 한정될 수 없음은 물론이다. 이때, 펄스 듀티(pulse duty)는 10 내지 90%일 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0125] RF 스퍼터링시, 스퍼터링은 40 내지 80W의 파워로 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0126] 또한, 제1공정 및 제2공정 각각에서, 보호 대상물과 타겟간의 거리는 타겟의 직경, 보호 대상물의 크기등을 고려하여 균일한 증착이 이루어지는 정도면 무방하며, 일 예로, 10 내지 15 cm일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0127] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 나노막 적층 구조체를 포함한다.
- [0128] (실시예 1)
- [0129] 반응성 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 유리기관(lime glass) 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; poly(ethylene terephthalate))기관상 표 1의 두께로 실리콘질화물 나노막과 질화붕소 나노막을 교번 증착하여 나노막 적층 구조체를 제조하였다. 증착 전 기관은 30W RF 플라즈마에 의해 15 분 동안 아르곤 분위기에서 예비 세정되었다.
- [0130] 반응성 마그네트론 스퍼터링 증착시, Si(5-nine 순도, 직경 100mm) 타겟과 BN(4-nine 순도, 직경 100mm) 타겟을 사용하였고, 분위기 가스로 N₂/Ar의 부피비가 0.4인 혼합 가스를 사용하였으며, 증착 전의 기저 압력은 2.5

$\times 10^{-4}$ Pa이었고, 증착 과정에서의 작동 압력은 0.6 Pa이었다. 작동 압력은 바라트론 게이지(Baratron Gauge)에 의해 측정되었으며 자동 스로틀 밸브(automatic throttle valve)에 의해 제어되었다. 증착 동안 기관 홀더와 마그네트론의 애노드(anode) 사이에 10 kHz의 주파수로 35V의 음의 DC 펄스 바이어스를 가하였다. 증착 동안의 기관 온도는 열 저항 센서에 의해 모니터링되었고, 55°C를 넘지 않았다. 막의 증착 속도는 실리콘질화물의 경우 0.11nm/sec였으며, 질화붕소의 경우 0.025nm/sec였고, 막의 두께는 노출 시간(증착 시간)을 통해 제어하였다. 이때, 막의 증착 속도는 실시예 1과 동일한 조건에서 수 나노미터 두께로 실리콘질화물이나 질화붕소막을 형성하여 산출된 평균 증착 속도였다.

[0131] 이때, 아래의 표 1로 정리한 바와 같이, 실시예 1-7에서 제조된 나노막 적층 구조체는 기관측에 1.2nm 두께의 실리콘 질화물 나노막과 1.1nm 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층되어 9쌍의 실리콘 질화물 나노막과 질화붕소 나노막으로 이루어진 제1적층영역, 1.2nm 두께의 실리콘 질화물 나노막과 0.7nm 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층되어 12쌍의 실리콘 질화물 나노막과 질화붕소 나노막으로 이루어진 제2적층영역 및 1.2nm 두께의 실리콘 질화물 나노막과 0.3nm 두께의 질화붕소 나노막이 교번 적층되어 40쌍의 실리콘 질화물 나노막과 질화붕소 나노막으로 이루어진 제3적층영역이 순차적으로 형성된 구조체이다.

[0132] (표 1)

		실리콘질화물 나노막 두께(nm)	질화붕소 나노막 두께(nm)	실리콘질화물 나노막-질화붕소 나노막 쌍의 수
실시예 1-1		0.6	0.3	165개
실시예 1-2		1.2	0.7	79개
실시예 1-3		1.2	1.1	65개
실시예 1-4		0.6	1.1	88개
실시예 1-5		1.2	0.3	100개
실시예 1-6		0.6	0.7	115개
		실리콘질화물 나노막 두께(nm)	질화붕소 나노막 두께(nm)	실리콘질화물 나노막-질화붕소 나노막 쌍의 수
실시예 1-7	제1적층영역 (기관측)	1.2	1.1	9개
	제2적층영역	1.2	0.7	12개
	제3적층영역 (표면측)	1.2	0.3	40개

[0133]

[0134] (실시예 2)

[0135] 실시예 1과 동일하게 수행하되, 증착시 0.4의 N₂/Ar 부피비를 갖는 혼합 가스가 아닌, N₂/Ar 부피비가 0.2, 0.6, 0.8 또는 1을 사용하여 1.2nm 두께의 실리콘 질화물 나노막과 0.7nm 두께의 질화붕소 나노막을 79회 교번 적층하여 나노막 적층 구조체를 제조하였다.

[0136] (실시예 3)

[0137] 실시예 1과 동일하게 수행하되, 증착시 35V의 음의 DC 펄스 바이어스 대신, 10V, 30V 또는 40V의 음의 DC 펄스 바이어스를 사용하여 1.2nm 두께의 실리콘 질화물 나노막과 0.3nm 두께의 질화붕소 나노막을 100회 교번 적층(100개의 실리콘질화물 나노막-질화붕소 나노막 쌍)하여 나노막 적층 구조체를 제조하였다.

[0138] (비교예 1)

[0139] 실시예 1과 동일하게 수행하되, 교번 증착을 수행하지 않고, 기관에 질화붕소막만을 150nm의 두께로 증착하였다.

[0140] (비교예 2)

[0141] 실시예 1과 동일하게 수행하되, 교번 증착을 수행하지 않고, 기관에 실리콘질화물 막만을 150nm의 두께로 증착하였다.

[0142] 질화물 나노막과 질화물 나노막 각각의 두께는, 실험적으로, 투과전자현미경(TEM; Transmission electron microscopy) 관찰에 의해 측정된 두께일 수 있으며, 전자현미경의 공간 분해능에 준하는 유효자리를 갖는 값일 수 있다. 구체적으로, 전자현미경의 공간 분해능이 10⁻² nm 범주인 경우, 두께는 nm 단위 기준 10⁻²(소수점 2째 자리)의 유효자리를 갖는 값일 수 있다. 보다 구체적으로, 각 막의 두께는, 고배율 투과전자현미경(HR-TEM; High resolution - transmission electron microscopy) 이미지를 이용하되, 이미지에서 서로 다른 10개 이상의

영역에서 두께를 측정하여 산출된 평균 두께일 수 있다.

- [0143] 경도(H) 및 영률(E)는 나노인덴테이션(Nanoindentation)에 의해 측정된 것일 수 있다(Kulikovsky, V. Y., Shaginyan, L., Vereschaka, V. & Hatynenko, N. Preparation of thin hard boron nitride films by r . f . magnetron sputtering. Diam. Relat. Mater. 4, 113-119 (1995). Randall, N. X., Vandamme, M. & Ulm, F. J. Nanoindentation analysis as a two-dimensional tool for mapping the mechanical properties of complex surfaces. J. Mater. Res. 24, 679-690 (2009) 참고). 나노인덴테이션은 고정밀 경도 시험기(Anton Paar, UNHT)를 사용하여 수행되었으며, 지름 20 nm의 둥근 끝을 갖는 Berkovich 피라미드 압자가 사용되었다. 인덴테이션 시험을 30번 반복 수행하여 산출된 평균값을 취하였다. 나노인덴테이션 테스트 전에 용융 실리카(표준 시료)를 사용하여 장치를 교정하였으며, 압입 경도는 Oliver-Pharr 방법을 사용하여 산출되었다. 경도 측정에서 기재에 의한 영향(substrate effect)을 피하기 위해 압흔 깊이는 코팅(구조체) 두께의 20% 범위로 유지되었다.
- [0144] 투명도(투과율)은 UV / VIS 분광 광도계(V-650, JASCO)를 사용하여 가시광 파장 범위(400-700nm)에서 측정하였다. 빔 스폿 크기는 100 μ m이었고, 스캔 속도는 1000nm/min이었다.
- [0145] 슬라이딩 테스트는 주문 제작 된 tribotester를 사용하여 수행되었다. 1.6 mm 두께의 질화규소 볼에 50 mN의 일 반 하중을 가했다. 슬라이딩 스트로크(sliding stroke)는 2mm이었고, 슬라이딩 사이클의 수는 1000회였다. 슬라이딩 테스트는 새로운 질화규소 볼로 3 회 반복되었다.
- [0146] 굽힘 테스트는 맞춤형 굽힘 시험기를 사용하여 수행되었다. 시편(구조체가 형성된 PET 기판)은 0.5Hz의 속도로 1000 사이클 동안 180 ° 로 밴딩되었으며, 굽힘 반경은 5mm 였다.
- [0147] 도 1은 실시예 1-7에서 제조된 나노막 적층 구조체의 투과전자현미경 사진 (도 1(a))및 고배율 투과전자현미경 (HR-TEM) 사진(도 1(b)) 및 도 1(c))을 도시한 도면이다. 고배율 투과전자현미경사진에서, 도 1(b)는 제1적층영역 및 제2적층영역을 관찰한 사진으로, 왼쪽 하부는 기판이며, 도 1(c)는 제3적층영역을 관찰한 사진이다. 도 1에서 알 수 있듯이 안정적인 연속체(continuum)의 치밀 막 형태로 질화붕소 막과 실리콘질화물 막이 교번 적층됨을 알 수 있으며, 표 1과 실질적으로 유사한 두께로 질화붕소막과 실리콘 질화막이 교번 적층된 적층체가 제조됨을 알 수 있으며, 막의 두께가 감소할수록 인접하는 막간의 상호침투(intermixing)에 의해 실 제조된 막의 두께가 약간 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0148] 도 2는 실시예 1-7에서 제조된 나노막 적층 구조체의 SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 도시한 도면으로, 도 2에서 알 수 있듯이 오직 헤일로(halo) 패턴만이 관찰되었다. 투과전자현미경 관찰시의 전자회절분석을 통해, 비정질체의 나노막 적층 구조체, 즉, 실리콘질화물 비정질막과 질화붕소 비정질막의 나노막 적층 구조체가 제조됨을 확인하였다.
- [0149] 도 3은 실시예 1-7에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 3의 SiNx/BN), 강화유리(도 3의 Tempered Glass), 상용 제품인 코닝사의 Gorilla glass 4(도 3의 Gorilla glass 4) 및 실시예에서 기판으로 사용된 석회유리(도 3의 Glass) 각각에 대해, 울트라-나노 인덴테이션(ultra nano indentation)을 이용한 하중-변위(Load-Displacement)곡선을 도시한 도면이다.
- [0150] 도 4는 도 3에 도시된 울트라-나노 인덴테이션에 의해 측정된 경도(H) 및 영률(탄성계수, E)을 이용하여, 나노막 적층 구조체(도 4의 SiNx/BN), 강화유리(도 4의 Tempered Glass), 상용제품인 코닝사의 Gorilla glass 4(도 4의 Gorilla glass 4) 및 실시예에서 기판으로 사용된 석회유리(도 4의 Glass) 각각의 경도(H)와 경도/영률의 비(H/E)를 도시한 도면이다.
- [0151] 도 3 및 도 4에서 알 수 있듯이, 제조된 나노막 적층 구조체는 35.1GPa에 이르는 극히 높은 경도를 가짐을 알 수 있다. 나노막 적층 구조체의 경도는 상용제품인 Gorilla 4 Glass 경도의 3배를 넘어서는 경도이다. 제조된 나노막 적층 구조체는 극히 높은 경도를 가짐과 동시에, 낮은 영률에 의해 H/E가 0.2에 이르러, 제조된 나노막 적층 구조체가 매우 우수한 유연성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 제조된 나노막 적층 구조체의 탄성 회복률은 80% 이상이었다.
- [0152] 기공이나 크랙등으로부터 자유로운 치밀막들의 적층 구조, 80% 이상의 탄성 회복률, 사파이어에 버금가는 35.1GPa의 높은 강도, 0.2에 이르는 H/E의 제조된 나노막 적층 구조체는 플렉시블 하드 코팅의 요건을 만족함에 따라, 나노막 적층 구조체는 플렉시블 하드 코팅으로 매우 효과적으로 활용될 수 있다.
- [0153] 도 5는 비교예 1에서 제조된 질화붕소 막(도 5의 BN), 비교예 2에서 제조된 실리콘질화물 막(도 5의 SiNx), 실시예 1-1에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 5의 SiN0.6/BNO.3nm), 실시예 1-2에서 제조된 나노막 적층 구조체

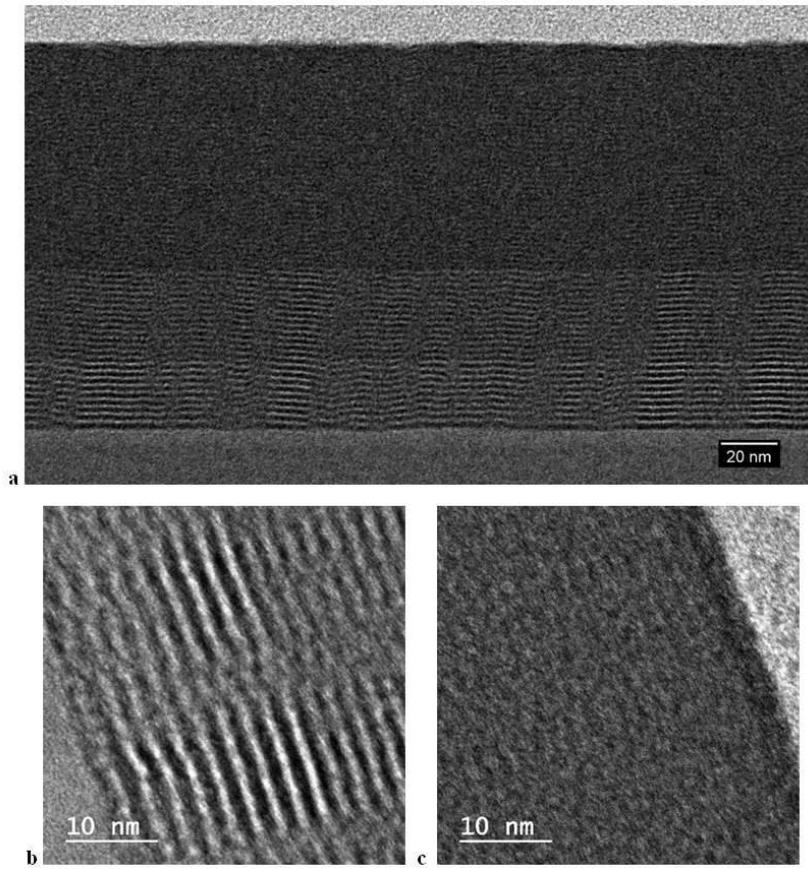
(도 5의 SiN_{1.2}/BN0.7nm), 실시예 1-3에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 5의 SiN_{1.2}/BN1.1nm) 및 실시예 1-4에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 5의 SiN_{0.6}/BN1.1nm) 각각의 경도(H)와 경도/영률의 비(H/E)를 도시한 도면이다.

- [0154] 도 5에서 알 수 있듯이, 동일한 방법 및 조건을 이용하여 증착된 질화붕소 막과 실리콘질화물 막 각각의 경도는 2.6 및 24.9 GPa에 불과하였다. 그러나, 질화붕소 나노막과 실리콘질화물 나노막이 교번 적층되며 나노막 적층 구조를 형성하는 경우 각각의 단일물질 막보다도 경도가 크게 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0155] 또한, 질화붕소 대비 상대적으로 경질(hard)인 금속 내지 준금속의 질화물을 나노막 형태로 교번 적층하는 경우, 금속 내지 준금속의 질화물의 두께와 질화붕소의 두께를 조절함으로써, 제조되는 나노막 적층 구조체의 기계적 강도와 유연성이 용이하게 제어되는 것을 알 수 있다.
- [0156] 도 5와 같이, 질화붕소 나노막이 서브 나노미터 두께인 조건에서 상대적으로 경질인 금속 내지 준금속의 질화물의 두께를 증가시키는 경우(전체 나노막 적층 구조체에서 금속 내지 준금속의 질화물이 차지하는 비율을 증가시키는 경우), 나노막 적층 구조체의 경도와 경도/영률의 비(H/E)가 향상됨을 알 수 있다.
- [0157] 도 6은 실시예 2에서 제조된 나노막 적층 구조체의 N₂/Ar의 비에 따른 경도 및 가시광 투과도를 도시한 도면이다.
- [0158] 도 6에서 알 수 있듯이, 서브 나노미터 두께의 질화붕소의 두께 함께, 금속 내지 준금속의 질화물의 질소 부족 상태가 경도 및 광 투과도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.
- [0159] 상세하게, 질화물 나노막에서 금속 내지 준금속의 질화물의 질소부족 상태가 심해질수록 경도가 증가하고 광투과도가 감소함을 알 수 있다. 그러나, N₂/Ar의 비=0.4 부근의 경우, 광투과도 감소 정도는 그리 크지 않아 85% 이상의 높은 광투과도를 가지면서도 급격한 강도의 증가가 이루어져, 35GPa에 이르는 우수한 경도를 갖는 나노막 적층 구조체가 제조됨을 알 수 있다.
- [0160] 실시예 2에서 제조된 나노막 적층 구조체의 실리콘질화물에 대해 원소 분석을 수행한 결과, N₂/Ar의 비=0.4인 경우, Si:N의 원소비(atomic ratio)가 55:42(1:0.764)임을 확인하였고, N₂/Ar의 비=0.2인 경우 Si:N의 원소비(atomic ratio)가 1: 0.320임을 확인하였으며, Si:N의 원소비가 1 : 0.3~0.8의 영역에서 급격한 경도 증가가 나타남을 확인하였으며, Si:N의 원소비가 1 : 0.5~0.8 영역에서 나노막 적층 구조체의 급격한 경도 증가 및 우수한 광투과도(80% 이상의 가시광 투과도)가 나타남을 확인하였다.
- [0161] 도 7은 실시예에서 기판으로 사용된 유리(도 7의 bare glass) 및 실시예 1-7에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 7의 SiN_x/BN)의 가시광 영역대에서의 광투과도를 도시한 도면이며, 도 8은 비교예 1에서 제조된 질화붕소 막(도 8의 BN), 비교예 2에서 제조된 실리콘질화물 막(도 8의 SiN_x), 실시예 1-1에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 8의 SiN_{0.6}/BN0.3nm), 실시예 1-5에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 8의 SiN_{1.2}/BN0.3nm), 실시예 1-6에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 8의 SiN_{0.6}/BN0.7nm), 실시예 1-2에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 8의 SiN_{1.2}/BN0.7nm) 및 실시예 1-3에서 제조된 나노막 적층 구조체(도 8의 SiN_{1.2}/BN1.1nm) 각각의 가시광 투과도를 도시한 도면이다.
- [0162] 도 7에서 알 수 있듯이, 제조된 나노막 적층 구조체는 400-700nm의 가시광 전 영역대에서 80% 이상의 광투과율을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 도 8에서 알 수 있듯이, 투명한 질화붕소 및 반투명한 질소부족 실리콘 질화물이 적층됨에 따라, 제조된 모든 나노막 적층 구조체가 75% 이상의 가시광 투과도를 가짐을 알 수 있다. 또한, 투명한 질화붕소의 두께를 증가시킴으로써(전체 나노막 적층 구조체에서 질화붕소가 차지하는 비율을 증가시킴으로써) 제조된 나노막 적층 구조체가 80% 이상의 가시광 투과도를 가짐을 알 수 있다.
- [0163] 도 9는 실시예 3에서 제조된 나노막 적층 구조체의 경도를 도시한 도면으로, 증착시 DC 펄스 바이어스 값에 따른 나노막 적층 구조체의 경도를 도시한 도면이다. 도 9에서 알 수 있듯이, 나노막이 형성되면서도 그 계면에서 증착 과정에서 발생하는 물리적 충격(bombardment)에 의해 질화물과 질화붕소가 상호 침투한 구조를 야기하고 고 바이어스값, 구체적으로 25~40V, 유리하게 30~40V 수준에서 큰 경도값의 증가가 발생함을 알 수 있다.
- [0164] 제조된 나노막 적층 구조체의 표면 보호 특성을 테스트하기 위해, 마찰 시험을 수행하였다. 상세하게, 도 10은 경질이 실리콘질화물 볼을 슬라이딩(sliding)시키되, PET 기판 또는 실시예 1-7에서 PET 기판상 제조된 나노막 적층 구조체 각각에 대해 1000회 슬라이딩한 후 마모 정도를 관찰한 광학 사진 및 슬라이딩된 표면의 표면 깊이 프로파일(surface depth profile)을 도시한 도면이다.

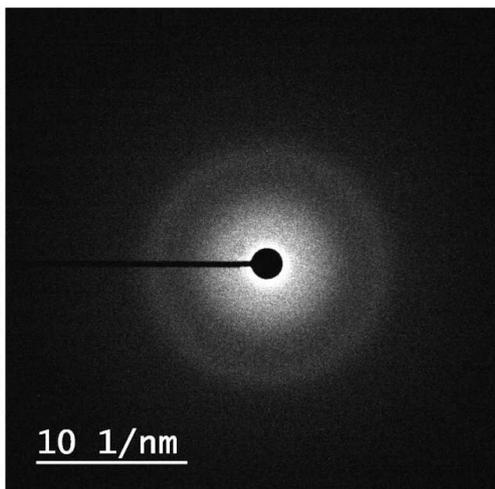
- [0165] 도 10에서 알 수 있듯이, PET 기판의 경우, 소성 변형과 깊은 파임이 발생하였으나, 나노막 적층 구조체가 구비된 PET 기판의 경우 기판의 마모는 발견되지 않았으며, 반대로, 마모 테스트를 수행한 영역(마모 트랙)에서 실리콘질화물 볼이 마모되며 볼의 재료가 표면에 부착된 돌출부가 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0166] 도 11은 실시예 1-7의 나노막 적층 구조체가 형성된 PET 기판을 물리적으로 굽혀 광학 사진이다. 도 11에서 알 수 있듯이, 제조된 나노막 적층 구조체가 우수한 유연성을 가짐을 직접적으로 확인할 수 있다.
- [0167] 또한, 실시예 1-2의 나노막 적층 구조체가 형성된 PET 기판을 대상으로, 나노막 적층 구조체과 기판간의 결합력 및 유연성을 테스트하기 위해, 굽힘 시험기를 이용하여 5mm 반경(bending radius)으로 전방 및 후방(forward and backward)으로 굽혀 반복적으로 인장 및 압축 응력이 인가되도록 0.5Hz의 속도로 굽힘 테스트를 수행하였다. 1000회의 반복적 굽힘이 수행된 후 3D 레이저 공초점 현미경을 사용하여 물리적 손상을 확인하였으며, 1000회의 반복적 인장 및 압축 응력의 인가 후에도 나노막 적층 구조체가 형성된 PET 기판에 어떠한 균열이나 박리도 발생하지 않음을 확인하였다.
- [0168] 도 12는 실시예 1에서 제조된 나노막 적층 구조체의 라만 분광 분석 결과(도 12(a)), 및 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 도시한 도면으로, 도 12(b)는 N_{1s} 스펙트럼, 도 12(c)는 B_{1s} 스펙트럼 및 도 12(d)는 Si_{2p} 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- [0169] 도 12에서 알 수 있듯이, 질화붕소 나노막의 질화붕소는 입방정 질화붕소의 결합, 즉, SP³ 결합을 가짐을 알 수 있으며, 스퍼터링 증착시 발생하는 물리적 충격에 의해 막간 계면에서 질화붕소와 실리콘질화물이 상호 침투(intermixing)하며, N-Si₃, B-N결합 뿐만 아니라, B-Si 결합(190.2eV) 또한 존재함을 알 수 있다. 또한, 실리콘 질화물의 경우 Si-N 결합(101.6eV)과 함께, Si-B, Si-O 및 Si-Si 결합이 관찰되었다. 이를 통해, 실리콘질화물 나노막의 실리콘질화물이 질소 부족 상태의 SiN_x과 함께, 순수 실리콘 및 실리콘 산화물 및 실리콘 붕소화물을 함유함을 알 수 있다.
- [0170] 실시예 1과 동일한 조건으로 실리콘질화물 막 만을 증착하여 원소 분석을 수행한 결과, 실리콘질화물 나노막의 실리콘질화물은 55 atomic%의 실리콘, 42 atomic%의 질소, 3 atomic%의 산소를 포함함을 확인하였으며, 측정된 Si : N 원자비 55:42로 질화규소의 화학양론적 비(43:57) 대비 큰 질소 부족 상태임을 확인하였다.
- [0171] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0172] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

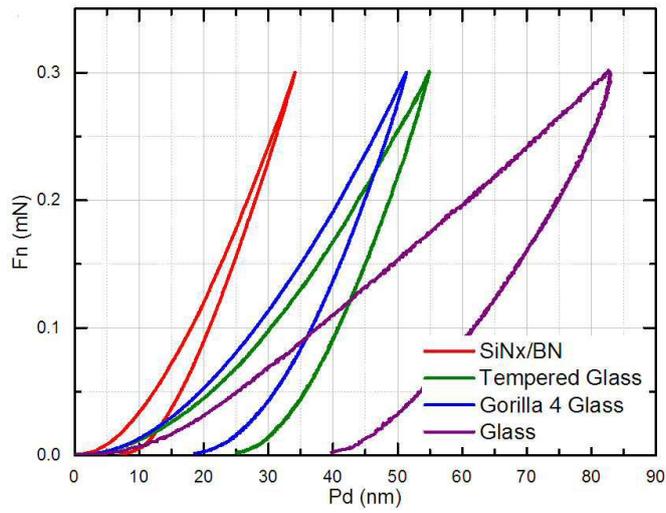
도면1



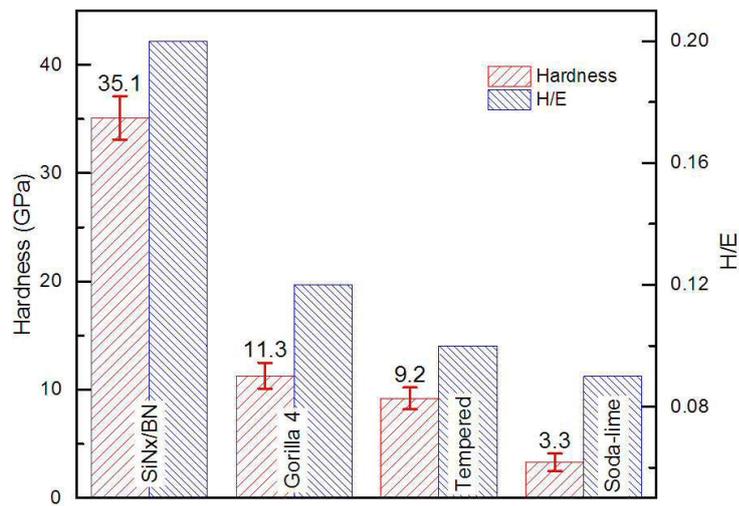
도면2



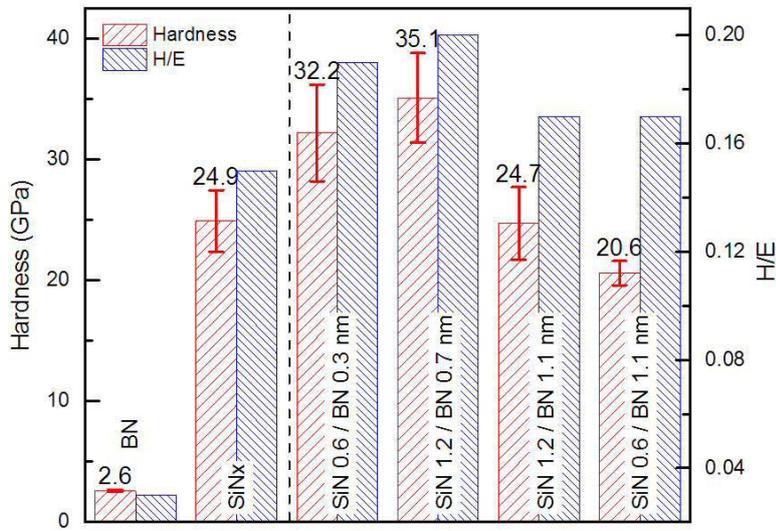
도면3



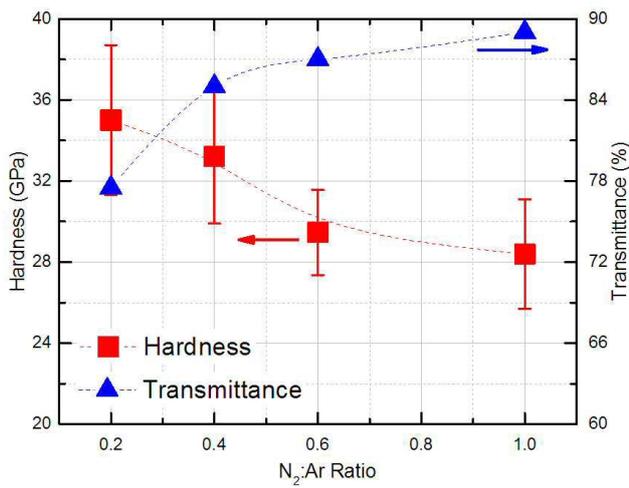
도면4



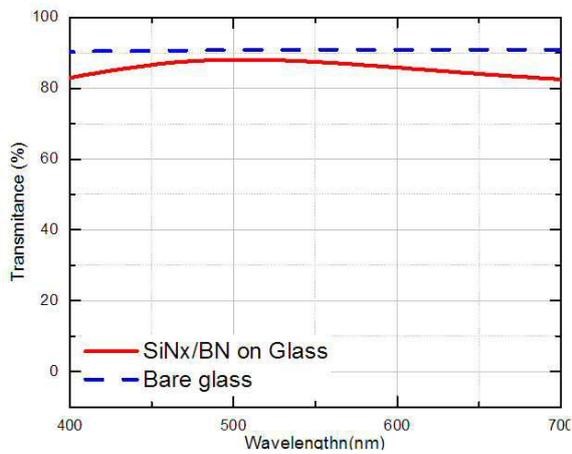
도면5



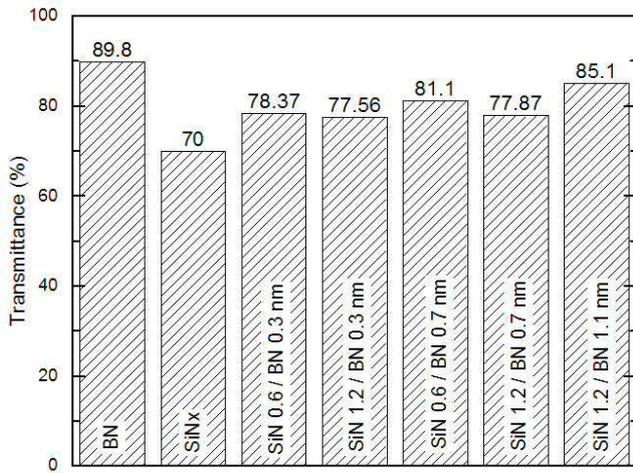
도면6



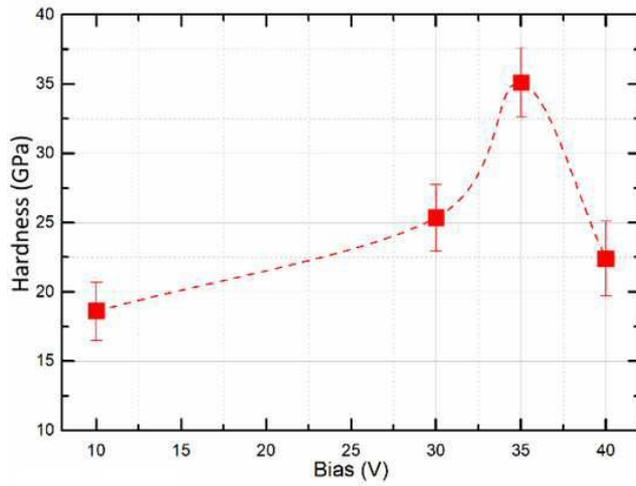
도면7



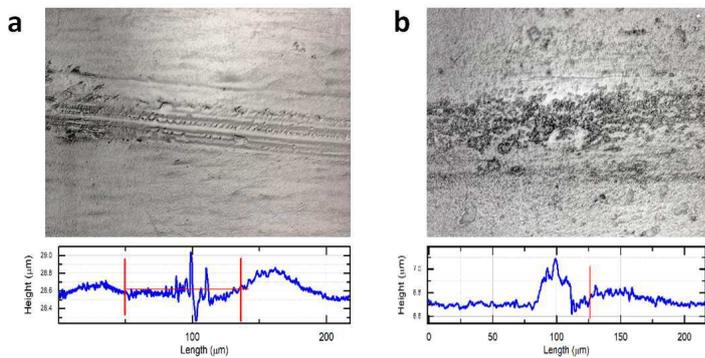
도면8



도면9



도면10



도면11



도면12

