



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C25D 5/18 (2006.01) C25D 11/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월21일 10-0730776 2007년06월14일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2006-0012244 2006년02월08일 2006년02월08일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
 서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 오영주
 서울 영등포구 여의도동 광장아파트 3동 707호

 홍경태
 서울특별시 노원구 중계2동 경남아파트 2동 705호

 옥명렬
 서울 송파구 방이1동 대림아파트 2동 805호

(74) 대리인 박장원

(56) 선행기술조사문헌
US6365028 B1

심사관 : 정상익

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 마이크로 플라즈마법을 이용한 알루미늄 합금의 보호막형성 방법

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 합금 표면에 마이크로 플라즈마를 이용하여 산화막 및 복합 세라믹 코팅을 형성하는 기술에 관한 것이다. 이 방법은 30 - 50℃의 알칼리 수용액 내에서 교류 전류 및 음극 전류를 60Hz로 가할 때 시편 표면에 형성되는 마이크로 플라즈마를 이용하는 산화코팅법이다. 전해액은 알칼리 용액을 만들기 위한 알칼리염 성분과 용액 내 이동성분으로 사용되는 분산 파우더 또는 젤, 그리고 버퍼링 성분으로 구성된다. 본 발명에 따르면, 코팅층 내의 알칼리금속의 함량을 없애고, 기공이 많은 외부산화막층의 두께를 줄일 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

30-50℃의 알칼리 수용액 내에서 교류성분과 음극성분의 교차전류를 60Hz로 인가하여 알루미늄 표면에 형성되는 마이크로 플라즈마를 이용하여 상기 알루미늄 표면에 세라믹 코팅층을 형성하며,

상기 알칼리 수용액은 0.0136-0.136M의 4원계 유기 암모늄 수용액으로서 주성분은 4원계 유기 암모늄계 수용액으로서 4-에틸 수산화 암모늄(tetraethyl ammonium hydroxide, $(C_2H_5)_4NOH$) 또는 4원계 유기 암모늄계 수용액으로서 4-부틸 수산화 암모늄(tetrabutyl ammonium hydroxide, $[CH_3(CH_2)_3]NOH$)인 것을 특징으로 하는 마이크로 플라즈마법을 이용한 알루미늄 합금의 보호막 형성 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 알칼리 수용액은 이동 성분으로서 분산된 분말이나 젤을 포함하며, 분말로는 0.0167-0.167M의 5 마이크로 크기의 이산화규소(SiO_2) 분말을 사용하고, 젤로는 0.003-0.006의 물유리(sodium silicate, $Na_2O \cdot 3SiO_2$)를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라즈마법을 이용한 알루미늄 합금의 보호막 형성 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 알칼리 수용액은 0.0004M의 25 질량% 수산화암모늄 수용액을 버퍼 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라즈마법을 이용한 알루미늄 합금의 보호막 형성 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 교류 전류(AC) 성분 대 음극 전류(CC, Cathodic Current)성분의 전류비율(I_{AC}/I_{CC})은 1.3 - 2.5의 범위이고, 시간비율(τ_{AC}/τ_{CC})을 3 - 4의 범위로 유지하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라즈마법을 이용한 알루미늄 합금의 보호막 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알루미늄 및 알루미늄 합금 표면의 내마모, 내열, 내식 및 절연 특성을 향상시키기 위한 마이크로 플라즈마 전해 공정에 관계된 것으로, 특히 알루미늄 합금에 두터운 세라믹 코팅층을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 부식, 고온, 마모 등의 가혹한 조건에 노출되는 금속 표면에 적용될 수 있다.

알루미늄 및 그 합금은 밀도가 낮고 철 이외의 다른 합금들에 비해 비교적 저가이기 때문에 기계 및 그 부품을 제조하는 데 있어서 매우 유용한 소재이다. 그러나, 알루미늄과 그 합금들은 상대적으로 마모 및 마멸에 약한 면이 있다. 또한, 보호 피막이 없을 시에는 화학적 분리기하에서 비교적 부식이 잘 일어나며 심한 경우에는 수분과 반응하기도 한다. 이를 해결하기 위하여 많은 보호 피막 형성기술들이 개발되었다. 그 중의 한 종류로 금속에 교류 및 교류를 변형시킨 전류를 인가하여 금속과 전해액 사이에 마이크로 플라즈마 방전을 유도하고, 이에 의한 전기화학적 반응에 의존하는 마이크로 플라즈마 전해 코팅 기술을 들 수 있다.

기존에는 마이크로 플라즈마 코팅법을 이용하여 우수한 성질의 세라믹 코팅층을 형성할 수 있었으나, 결정적인 문제점으로 첫째, 코팅층 내의 알칼리 금속의 농도가 높다는 단점이 있는데, 이는 전해액이 알칼리 금속 수산화물과 같은 염들을 함유하고 있기 때문이며, 두 번째로 고밀도의 기능성 코팅층과 동시에 다공성의 성긴 외부층이 성장한다는 단점이 있다.

한편, 현재 반도체 제조공정 중에 사용되는 건식식각 챔버의 내벽 혹은 챔버내 장치들은 주로 양극산화법(Anodizing)에 의해 코팅을 하고 있으나 기존의 양극산화법에 의해 형성된 코팅층의 가지고 있는 기계적 물성치의 한계 때문에 자주 재코팅하여야 하는 문제가 있다. 따라서 건식식각챔버의 내벽 혹은 챔버내 장치들의 표면에 마이크로 플라즈마 기술을 적용하고자 하였으나, 기존의 마이크로 플라즈마 기술에 의한 세라믹 코팅층은 기본적으로 알칼리금속이 포함된 전해질용액 내에서 형성되었기 때문에 코팅층내부에 Na 및 K 등의 알칼리금속성분이 수 원자% 존재하고 있다가 반도체 식각챔버가 진공상태가 될 때 Na 및 K 성분이 코팅층외부로 나와 반도체를 오염시킬 수 있으므로 기존의 마이크로 플라즈마 기술을 적용하기 어렵다. 또한 마이크로 플라즈마 기술에 의해 형성된 코팅층에서 전체 코팅층 두께의 30-40%를 차지하고 있는 다공질 코팅층을 제거한 후 사용하여야 하는데 챔버 내부의 형상이 복잡한 경우에는 이 또한 용이하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명을 통하여 해결하고자 하는 기술적 문제 들은 알칼리 금속이 함유되지 않은 코팅층 형성을 위한 마이크로 플라즈마 기술 및 다공성 외부 코팅층을 없애거나 두께를 최소화하는 마이크로 플라즈마 기술을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적은 60Hz의 교류 및 음극전류를 이용하여 30-50℃의 알칼리 전해액 내의 금속 표면에 마이크로 플라즈마를 형성 시킴으로써 달성할 수 있다.

구체적으로 본 발명은 30-50℃의 알칼리 수용액 내에서 교류성분과 음극성분의 교차전류를 60Hz로 인가하여 알루미늄 표면에 형성되는 마이크로 플라즈마를 이용하여 상기 알루미늄 표면에 세라믹 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라즈마법을 이용한 알루미늄 합금의 보호막 형성 방법을 제공한다.

상기 알칼리 수용액은 0.0136-0.136M의 4원계 유기 암모늄 수용액으로서 주성분은 4원계 유기 암모늄계 수용액으로서 4-에틸 수산화 암모늄(tetraethyl ammonium hydroxide, $(C_2H_5)_4NOH$) 또는 4원계 유기 암모늄계 수용액으로서 4-부틸 수산화 암모늄(tetrabutyl ammonium hydroxide, $[CH_3(CH_2)_3]NOH$)을 사용한다. 상기 알칼리 수용액은 이동 성분으로서 분산된 분말이나 젤을 포함하며, 분말로는 0.0167-0.167M의 5마이크론 크기의 이산화규소(SiO_2) 분말을 사용하고, 젤로는 0.003-0.006의 물유리(sodium silicate, $Na_2O \cdot 3SiO_2$)를 포함할 수 있으며, 경우에 따라 0.0004M의 25 질량% 수산화암모늄 수용액을 버퍼 성분으로 포함할 수 있다.

본 발명에 있어서, 교류 전류(AC) 성분 대 음극 전류(CC, Cathodic Current)성분의 전류비율(I_{AC}/I_{CC})은 1.3 - 2.5의 범위이고, 시간비율(τ_{AC}/τ_{CC})을 3 - 4의 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 알칼리 전해액은 알칼리염에 분산된 입자나 젤을 첨가하여 제조한다. 테트라에틸 수산화 암모늄이 주성분으로 사용되었고, 20wt%의 테트라부틸 수산화 암모늄 용액 0.0156-0.156M이 첨가되었다. 이 용액의 pH는 8.5-13.5의 적정 범위를 갖는다. 만일 pH가 8.5보다 작거나 13.5보다 높게 되면 알루미늄 합금 표면은 에칭이 되게 된다.

0.0167-0.167M의 양으로 첨가되는 5마이크론 크기의 이산화규소 분산 입자는 알칼리 분위기에서 수화되어 알루미늄 합금 표면에 부동태막의 형성을 더욱 촉진하게 된다. 이산화규소 함량이 0.0167M 미만이면 부동태막의 형성이 촉진되지 않으며, 0.167M 이상이면 다공성 외부층의 비율이 높아진다.

동일한 부동태 형성 효과는 물유리(Liquid glass, sodium silicate) 0.003-0.006M을 첨가하면 얻을 수 있는데, 이는 특히 표면의 에칭 속도가 빠른 실리콘 함유 알루미늄 합금의 경우에 특히 중요한 역할을 한다. 만일 물유리의 첨가량이 0.003M 이하이면 부동태 층이 형성되지 않으며, 0.006M 이상이면 나트륨이 코팅 층에 잔류하게 된다.

0.0004M의 25 wt% 수산화나트륨을 버퍼링 성분로 첨가하면 일정 pH를 유지하는데 도움이 되고, 코팅층의 균일성을 향상시키게 된다.

균일한 코팅층을 얻기 위해서 사용하는 인가전류 모드는 60Hz의 교류(AC, Alternating Current)성분과 음극 전류(CC, Cathodic Current)성분의 전류비율(I_{AC}/I_{CC})을 1.3-2.5로 유지하며, 시간비율(τ_{AC}/τ_{CC})을 3-4로 각각 유지한다.

실시예

마이크로 플라즈마 공정을 위하여 1리터의 용적을 갖는 스테인레스강 재질의 반응조를 사용하였다. 반응조는 상대전극의 역할을 동시에 수행한다. 용액의 효과적인 냉각 및 순환을 위해 반응조 바닥에 버블러(Bubbler)를 설치한다. 반응조에는 또한 냉각장치를 설치하여 반응조 내부를 30℃의 온도로 유지한다. 알루미늄 2024 합금 소재를 용액에 담그고 양극 전극으로 사용한다.

마이크로 플라즈마 공정은 60Hz의 교류성분 및 음극성분전류를 교차인가하여 수행하며 30분간 지속된다. 이때 교류성분 및 음극성분전류의 인가시간비율(τ_{AC}/τ_{CC})은 3이었다. 공정이 끝나면, 전원을 끄고, 시편을 전극으로부터 제거한 다음 증류수로 세척하고 따뜻한 공기로 건조시키고 두께를 측정한다. 본 조건하에서 생성된 세라믹코팅층은 기능성 코팅층으로만 이루어졌거나, 기능성 코팅층 이외에 다공성의 외부 코팅층이 형성되었더라도 수 마이크로론으로 매우 얇았다. 또한 전해질 용액중에 Na이 포함된 물유리(Liquid glass)가 존재하더라도 0.006M 이하에서는 코팅층 내부의 Na의 성분은 0.18원자% 이하로 매우 작음을 알 수 있었다.

표 1은 본 발명의 다양한 실시예에 따라 여러 알루미늄 합금과 다른 양극전류밀도 그리고 다양한 화학조성을 갖는 전해질 용액을 사용하여 마이크로 플라즈마 공정의 변수를 변화시킨 것이다.

[표 1]

번호	알루미늄 합금소재	전해질성분 (M)	전류인가조건	두께 (μm)	코팅층 구조	K 농도 (원자%)
1	A2024	(Et) ₄ NOH (0.0136) SiO ₂ (-) Liquid glass (-) NH ₄ OH (-)	J(AC)=12 (A/dm ²) T=30℃ t =30min I_{AC}/I_{CC} =2.5	30	기능성 코팅층	-
2	A2024	(Et) ₄ NOH (0.034) SiO ₂ (0.0167) Liquid glass (0.006) NH ₄ OH (0.0004)	J(AC)=33 (A/dm ²) T=50℃ t =20min I_{AC}/I_{CC} =1.45	70	기능성 코팅층 + 다공성 코팅층	0.11 이하
3	A2024	(Et) ₄ NOH (0.1360) SiO ₂ (0.167) Liquid glass (0.006) NH ₄ OH (-)	J(AC)=33 (A/dm ²) T=45℃ t =55min I_{AC}/I_{CC} =1.45	205	기능성 코팅층 + 다공성 코팅층	0.18 이하
4	A2024	(Bu) ₄ NOH (0.1020) SiO ₂ (0.167) Liquid glass (0.003) NH ₄ OH (-)	J(AC)=12 (A/dm ²) T=40℃ t =55min I_{AC}/I_{CC} =1.33	70	기능성 코팅층 + 다공성 코팅층	0.03 이하
5)	A7075	(Et) ₄ NOH (0.034) SiO ₂ (0.025) Liquid glass (0.006) NH ₄ OH (0.0004)	J(AC)=19 (A/dm ²) T=50℃ t =50min I_{AC}/I_{CC} =1.45	95	기능성 코팅층 + 다공성 코팅층	0.05 이하

발명의 효과

본 발명에 따르면, 마이크로 플라즈마 기술을 사용하여 코팅층 내부에 Na 혹은 K 등의 알칼리 금속이 존재하지 않고, 다공질층도 거의 존재하지 않는 세라믹코팅층을 알루미늄합금의 표면에 형성시킬 수 있다. 이 기술을 통하여 얻을 수 있는 세라믹 코팅층은 반도체 식각챔버의 내부면 혹은 챔버내에 장입되는 장치 등의 표면에 적용할 수 있으며, 기타 다양한 응용이 가능할 것으로 기대된다.