

상기 화염의 블루라이트 영역에서 기관에 증착하는 것을 포함하여 이루어지는 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

전구체의 증기상을 캐리어 가스에 의해 버너로 이송하고 연소열의 화염에 의해 기관에 증착하는 연소화학 기상증착 방법에 있어서,

상기 버너에서 연소열은 연소가스 대비 산화가스의 투입비를 10:190-10:210로 하여 확보하고,

상기 전구체는 HMDSO(Hexamethyldisiloxane)이고, 상기 산화가스에 대한 전구체의 증기상을 포함하는 캐리어가스의 투입량은 210:0.81-210:2.4로 하여

상기 화염의 블루라이트 영역에서 기관에 증착하는 것을 포함하여 이루어지는 젖음성이 우수한 실리콘 산화피막의 연소화학 기상증착방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 기관의 증착은 버너에서 기관까지의 거리를 7mm이내로 하여 행하는 것을 특징으로 하는 젖음성이 우수한 실리콘 산화피막의 연소화학 기상증착방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 산화피막의 증착 처리는 2-3회 행하는 것을 특징으로 하는 젖음성이 우수한 실리콘 산화피막의 연소화학 기상증착방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 캐리어 가스와 산화가스는 공기임을 특징으로 하는 젖음성이 우수한 실리콘 산화피막의 연소화학 기상증착방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 기관은 금속관임을 특징으로 하는 젖음성이 우수한 실리콘 산화피막의 연소화학 기상증착방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연소화학기상증착법에 의해 유기실란을 실리콘 산화피막으로 증착하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, HMDSO(Hexamethyldisiloxane)의 전구체를 이용하여 실리콘 산화피막의 젖음성을 개선하는 방법에 관한 것이다.

금속이나 플라스틱 등 각종 물질의 표면에 표면보호와 기능성, 내구성 및 미적특성, 색상부여 등을 목적으로 유기 또는 무기 물질을 이용한 코팅을 실시하고 있다. 이러한 코팅이 잘 이루어지기 위해서는 기본적으로 코팅용액이 피도체 표면과 친화성이 우수하여 피도체의 표면에 잘 묻는 성질 즉, 젖음성(wetting)이 우수해야 한다. 젖음성이 좋지 못한 코팅용액은 아무리 좋은 특성을 가지고 있다 하더라도 표면코팅이 불가능하다.

이러한 젖음성 개질을 위한 방법으로 코팅용액의 표면장력을 감소시키는 화합물 즉, 젖음성 개선제(wetting agent)를 코팅용액 조성 중에 첨가하여 용액의 젖음성을 개선 시킨다. 또는, 금속표면의 경우는 크로메이트 혹은 인산염 처리를 통해 표면에너지를 높여서 젖음성을 높이는 방법이 이용되고 있다. 코팅용액에 젖음성 개선제를 사용하는 것은 전체 코팅의 물성에 영향을 주지 않는 한도 내에서 사용해야 한다. 젖음성 개선이 크지 않아서 코팅이 여전히 힘들 수가 있으며, 한도를 넘어서는 경우 코팅이 가능하더라도 목적하는 코팅에 의한 물성부여가 힘들 수도 있다.

크롬 혹은 금속인산염을 표면처리하는 방법은 젖음성 뿐만 아니라 기타 표면 특성부여를 위해서 많이 사용되고 있다. 그러나, 이러한 표면처리방법은 처리 폐액이 발생하게 되고 이 폐액은 심각한 환경공해를 유발하는 물질로 인식되고 있다. 따라서, 크로메이트와 금속인산염 화학처리를 대체할 수 있는 처리법을 찾거나 개발 중인 추세이다. 그 대표적인 예가 유럽 특허 737729와 미국특허 5449414가 있다.

유럽특허 737729에는 수용성 Polyacrylic Acid와 이것의 가교를 위한 2가 금속수산화물(Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, etc), 아민 화합물 그리고 금속과의 부착력 향상을 위한 mono acid, fluoride 등으로 이루어진 조성으로 도금강판 표면에 화학처리 피막을 형성하는 기술이 제안되어 있다. 이 기술에 의한 표면처리 피막은 두께가 1 μ m 이상으로 젖음성 개선 도막으로 적용하기엔 비교적 두꺼우며, 내수성이 매우 약하고 깨어지기 쉬운 도막을 형성하여 실제 젖음성 개선 표면화학처리법으로의 사용이 매우 힘들다.

미국특허 5449414에서는 4A족 전이금속 불소화합물 음이온과 기타 전이금속 양이온을 이용해서 금속의 표면에 화학처리를 하여 우수한 내식성과 라커 밀착성을 확보할 수 있다고 주장하고 있다. 이 처리법은 금속표면의 에칭에 의해 표면에너지를 높이는 방법으로 화학처리액 자체와 금속표면과의 젖음성(wetting)이 충분하지 않아 피막형성이 힘들어 젖음성 개선을 위한 화학처리제로는 사용에 어려움이 있다.

한편, 상기한 습식코팅방법과 달리 건식코팅법을 이용하는 기술들이 알려져 있다.

건식법은 습식법과는 달리, 고체의 물질을 기화하여 피도체의 표면에 흡착을 시키거나 기상의 반응물을 열이나 플라즈마 등의 에너지를 이용해 도막을 형성시키는 방법이다. 따라서, 액상의 반응에 의한 코팅기술에 비해 도막의 결정구조나 방향, 두께 등의 조절이 가능하며, 고기능성의 피막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

건식법은 크게 물리적 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)기술과 화학적 기상 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 기술로 분류될 수 있다. 건식법에서 CVD는 목적으로 하는 박막의 구성원자를 포함하는 원료가스를 기판이 놓여진 공간에 공급하여 원료 가스분자의 화학반응 혹은 분해를 통하여 기상 및 기판 표면에서의 화학반응으로 박막을 형성하는 기술이다. CVD에서는 대기압하에서 증착하는 연소열을 에너지원으로 하여 전구체의 기화, 분해, 산화하여 증착하는 기술로 연소화학 기상증착법(이하, 간단히 CCVD라고도 표기함)이 있다.

미국특허 4364731에서는 PVD 기법 중 스퍼터링(sputtering)등의 방법을 이용해 실리카나 알루미늄 등의 산화물피막을 피도체에 형성하고 유기실란을 다음에 처리하여 유기수지와와의 접착을 높이는 방법이 제안되어 있다. 이 경우 진공이 요구되는 PVD 방법을 이용해 산화물피막을 형성하므로 공정이 복잡하고 비용이 많이 들며 유기수지와와의 접착을 위해 다시 산화피막 위에 적용유기수지와 반응성이 있는 유기실란을 처리 하므로써 비용증대와 실란 선정에 어려움이 있다.

미국특허 5652021에서는 전구체(precursor)를 유기용매에 녹여 산소 혹은 공기와 연소시킴으로서 산화물피막을 형성하는 CCVD처리방법과 장비가 제안되어 있다. 이 방법에 의하면 다양한 형태의 산화피막을 형성할 수 있으며, 산화피막 이외 여러 물질의 코팅도 가능하다. 그러나 이 기술은 CCVD의 의해서 형성된 산화피막과 기타 코팅 자체의 특성에 초점을 두고 있어 부가적인 용액상의 코팅과 젖음성, 부착력향상에 관해서는 문제해결 방법을 제시하지 못하고 있다.

미국특허 4600390에서는 금속의 보철물에 유기실란을 전구체로 이용하여 CCVD에 의한 실리콘 산화물 코팅과 유기실란 처리를 하여 치과의료용 플라스틱의 접착을 향상시키는 방법에 대해서 CCVD 장비와 처리조건 등을 제시하고 있다. 그러나 이 발명은 실리콘 산화물과 유기실란 처리를 이용해 플라스틱 성형물을 접착시키기 위한 목적에 국한되며, 젖음성의 개선에 범용적으로 이용하기는 어렵다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 CCVD 기술을 이용해 실리콘 산화물의 피막을 형성하고 이로 인해서 고체표면의 반응성 및 표면에너지를 높여서 다른 코팅용액을 이용하여 기능성 도막을 형성할 때 용액이 고체표면에 잘 묻어서 코팅이 용이하도록 하는 CCVD 처리 방법을 제공하는데, 그 목적이 있다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 연소화학 기상증착 방법은, 전구체의 증기상을 캐리어 가스에 의해 버너로 이송하고 연소열의 화염에 의해 기관에 증착하는 연소화학 기상증착 방법에 있어서,

상기 버너에서 연소열은 연소가스 대비 산화가스의 투입비를 10:190~10:210로 하여 확보하고,

상기 전구체는 HMDSO(Hexamethyldisiloxane)이고, 상기 산화가스에 대한 전구체의 증기상을 포함하는 캐리어가스의 투입량은 210:0.81~210:2.4로 하여

상기 화염의 블루라이트 영역에서 기관에 증착하는 것을 포함하여 이루어지는 것이다.

본 발명에서 실리콘 산화물피막의 형성은 2-3회 행하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 상기 캐리어 가스와 산화가스는 공기가 가장 바람직하다. 또한, 상기 기관은 금속, 비금속, 플라스틱 등이 적용될 수 있으며, 강판과 같은 대형 판상도 적용될 수 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

연소화학 기상증착방법에 적용되는 장치의 개략도가 도 1에 제시되어 있다. 도 1은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공은 하나의 예시로서, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 도면에서의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장되어 표현된 것이다. 도 1에서 공기는 산화가스로도 이용되고, 전구체의 캐리어 가스로도 이용되도록 구성된 것이다.

CCVD장치는 크게 원료공급부, 콘트롤부, 버너, 기관 이송부로 구성된다.

콘트롤부는 증착물질의 원료가 되는 전구체의 증발 그리고, 전구체 증기의 공기중 포화상태로의 공급하는 기능(캐리어가스 공급)을 한다. 또한, 전구체의 화학적 반응에너지의 원천이 되는 연소에너지의 발생을 위한 산화가스와 연소가스의 공급량을 조절하는 기능을 한다.

버너는 콘트롤부에서 공급되는 산화가스와 연소가스를 연소하면서 유입되는 전구체의 화학적 반응에 의해 증착물질을 생성, 증착이 이루어지게 하는 기능을 한다.

기관 이송부는 증착이 되는 피도체를 버너의 화학반응이 일어나는 화염(flame)속으로 일정속도로 운반하여 증착이 되게 한다. 여기서 기관은 금속, 비금속, 플라스틱 등 특별히 재질에 제한이 없으며, 강판과 같은 대형의 판상도 적용될 수 있다.

이러한 CCVD공정에서 생성되는 실리콘 산화피막의 특성은 여러 가지 조업조건에 의해 결정된다. 본 발명에서는 전구체로서 HMDSO를 이용하여 실리콘 산화피막을 형성할 때 젖음성에 영향을 미치는 다양한 인자의 검토를 통해 최적의 조업조건을 도출하는데 특징이 있다.

버너에서의 연소열은 연소가스 대비 산화가스의 투입비에 의해 결정된다. 본 발명에서는 연소가스: 산화가스의 비를 10:190-10:210로 하여 연소열을 확보한다. 공급되는 산화가스의 량이 적으면 처리에 충분한 화염을 얻을 수 없으며, 너무 많으면 화염의 온도가 너무 높아 피도체의 표면에 손상을 줄 수 있다. 연소가스(LPG)의 공급량이 적으면 화염을 일으키기가 힘들고 너무 많으면 불완전 연소에 의해 불량한 처리를 가져 오거나 화염의 유지가 힘들다.

CCVD에서는 전구체의 증기상을 캐리어 가스에 의해 버너로 이송한다. 이때 전구체의 증기상을 포함하는 캐리어가스의 공급량은 산화가스와의 공급비로 조절한다. 즉, 산화가스 대 HMDSO(Hexamethyldisiloxane)를 포함하는 캐리어가스의 공급비를 210:0.81-210:2.4로 하는 것이다. HMDSO를 포함하는 캐리어가스의 공급량이 적으면 특성을 가지는 피막두께를 얻기가 힘들다. 또한, HMDSO를 포함하는 캐리어가스의 공급량이 과다할 경우 증착입자의 거대화를 가져와서 효율적이고 치밀한 피막형성이 어려움과 동시에 피도체 표면에 증착층을 이루지 못하고 소모되는 HMDSO의 량이 늘어나 경제적으로도 좋지 못하다.

CCVD에서 화염(flame)은 색깔에 따라 크게 2개의 구역으로 나눌 수 있다. 고온의 플라즈마 상태인 블루 블라이트(blue bright) 영역과 다크 프레임(dark flame)영역으로 구분한다. 본 발명에 따라 젖음성의 확보측면에서는 블루 블라이트 영역에서 증착 처리하는 것이 바람직하다. 블루 블라이트 영역은 버너의 선단에서 약 7mm이내까지 이다. 물론, 4회 이상 증착 처리하는 경우에는 다크프레임 영역에서도 젖음특성이 확보될 수 있다.

이와 같이 다크 프레임영역에서 증착처리 하는 경우에는 그 거리가 너무 멀어 소모되는 원료의 량이 늘어나며 증착도막도 불균일 하게 형성될 수 있다.

본 발명에서 캐리어가스와 산화가스는 공기가 가장 바람직하다. 또한, 연소가스는 LPG, LNG 등이 적용될 수 있다.

본 발명에서는 실리콘 산화피막의 증착 처리 횟수는 2-3회가 바람직하다. 3회 이내 처리하더라도 젖음성 확보에 충분하다.

상기한 본 발명의 조업조건은 100mm버너에서 산화가스의 공급유량을 60-85 l/min의 조건으로 변화시키면서 각 조업조건을 도출한 것이다. 물론, 버너의 조건이 달라지면 이러한 조건은 변화하게 된다. 따라서, 본 발명에서는 100mm버너에서 도출되는 조업조건을 상대적으로 정하여 버너의 크기가 변한다 하더라도 본 발명의 조건은 적용 가능한 것이다.

본 발명에서 기관은 특히, 금속관(강관)이 바람직하게 적용될 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

아연전기도금강관에 대해 100mm 길이의 버너에서 표 1과 같이 공기와 LPG의 공급조건(연소열)에 따라 강관의 온도를 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

공기 (l/min)	60	65	70	70	70	70	70	75	80	85
LPG (l/min)	2.9	3.1	3.2	3.3	3.5	3.7	3.9	3.6	3.8	4.0
화염 형성능	0	0	X	0	0	0	X	0	0	0
연소가스 대 공기의 공급비율	10:210	10:210	10:220	10:210	10:200	10:190	10:180	10:210	10:210	10:210

표 1에 나타난 바와 같이, 연소가스(LPG)와 산화가스(공기)의 비율에 따라 화염의 형성에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 화염의 형성측면에서 볼 때, 연소가스(LPG)와 산화가스(공기)의 공급비는 10:190-10:210가 적절하였다. 표 1에서 "O"는 합격이고, "X"는 불합격이다.

[실시예 2]

100mm 길이의 버너를 기준으로 산화가스(공기)의 공급량은 70 l/min, 연소가스(LPG)는 3.3 l/min(공기와 연소가스의 비율을 210:10)로 하고, 표 2와 표 3과 같이 HMDSO전구체를 포함하는 캐리어가스(공기)와 산화가스의 공급조건 그리고, 버너에서 아연도금강판의 표면까지의 거리를 변화시켜 가면서 CCVD처리에 의해 실리콘 산화피막을 형성하였다. 블루브라이트 영역은 버너로부터 약 7mm까지의 영역이다. 그 후 순수를 이용해 아연전기도금강판 표면과의 접촉각을 측정하여 젖음성의 개선과 경시변화성을 시험하였다.

젖음성은 순수를 이용해서 CCVD처리표면과 물의 액적과의 접촉각을 측정하여 판단하였다. 보통의 용액에 의한 코팅의 경우 접촉각이 낮을수록 좋으며, 양호한 조건은 24시간까지의 접촉각이 30도 이하의 경우이다.

[표 2]

구분	산화가스의 공급량 (l/min)	전구체를 포함하는 캐리어가스의 공급량 (l/min)	산화가스 대 전구체를 포함하 는 캐리어가스의 공급비율
A1	70	0.27	210:0.81
A2	70	0.54	210:1.62
A3	70	0.8	210:2.4

[표 3]

No.	처리 횟수 (Cycles)	산화가스 대 전구체를 포함하는 캐리어가스의 공급비율	버너에서 강판까지의 거리 (mm)	시간에 따른 접촉각					
				0H	24H	48H	72H	120H	144H
B1	0	-	-	62.5	-	-	-	-	-
B2	1	210:0.81	7	38.9	45.8	49.0	49.0	47.7	46.4
B3		210:1.62 ²	40	27.4	40.2	42.3	45.8	44.7	47.8
B4		210:1.62 ²	7	28.4	33.2	39.3	39.9	42.5	45.6
B5		210:2.4	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	30.8	28.2	37.5
B6	2	210:0.81	7	23.5	34.3	38.9	37.1	40.4	43.9
B7		210:1.62 ²	40	≤ 20 ²	≤ 20 ²	31.7	30.6	38.6	39.2
B8		210:1.62 ²	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	24.8	29.3	29.5	33.3
B9		210:2.4	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	28.2	-	21.0	21.9
B10	3	210:0.81	10	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	22.4	32.2	32.1
B11		210:1.62 ²	40	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²
B12		210:1.62 ²	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²
B13		210:2.4	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²
B14	4	210:0.81	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²
B15		210:1.62 ²	40	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²
B16		210:1.62 ²	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²
B17		210:2.4	7	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²	≤ 20 ²

표 3에 나타난 바와 같이, 실리콘 산화피막이 처리되지 않은 강판의 표면 접촉각은 62.5°각을 나타내는 것에 비해 CCVD 처리한 경우에는 접촉각이 낮아져 표면에너지는 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 전구체를 포함하는 캐리어가스(이하 간단히 캐리어가스(전구체)로 표기함)의 공급량 대비 산화가스의 공급량이 210:0.81-210:2.4의 조건에서는 대체적으로 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 2회처리의 경우에 210:0.81 조건이 경우 접촉각의 경시 변화가 다소 커지는 결과를 얻었다. 4회처리의 경우에는 다크 프레임에서도 접촉각의 경시변화가 적은 결과를 얻었다.

본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 하며, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 젖음성의 개선효과가 뛰어나 특히, 금속표면의 코팅 등의 산업분야의 적용에 매우 유용함을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명이 적용되는 연소화학 기상증착 장치의 개략도이다.

도면

도면1

