(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C25D 9/00

(45) 공고일자 2001년10월24일
(11) 등록번호 10-0297348
(24) 등록일자 2001년05월21일

(21) 출원번호 10-1994-0004136
(22) 출원일자 1994년03월03일

(65) 공개번호 특1994-0021766
(43) 공개일자 1994년10월19일

(30) 우선권주장 93-72861 1993년03월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 우수이 고쿠사이 산교 가부시키가이샤
우스이유따로
일본 시즈오카켄 순토군 시미즈쵸 나가사와 131-2

(72) 발명자 구니오가쓰마
일본국기바껜기바시쓰가노다이4-18-7

(74) 대리인 김효정
문병암

심사관 : 강구환

# (54) 구리재의표면상에의강인한전기절연층의형성방법

## 요약

구리재의 표면상에 강인한 전기 절연층을 형성하는 방법이 제공된다. 구리재는 그 표면에 적어도 구리 또는 구리기재 합금으로 구성된다. 방법에 따라, 구리재는 먼저, 구리재의 표면에 산화구리의 박막층을 형성하기 위하여 가성 알칼리의 알칼리 전해욕과 다음에, 헥사시아노철착염의 산성 전해욕에서 양극산화처리 된다.

## 명세서

### [발명의 명칭]

구리재의 표면상에의 강인한 전기절연층의 형성방법(METHOD FOR FORMING TOUGH, ELECTRICAL INSULATING LAYER ON SURFACE OF COPPER MATERIAL)

### [발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면이 배선, 연선, 밴드, 튜브, 파이프 등의 구리 또는 구리기재 합금으로 구성된 재료(이하, " 구리재" 라 함)의 표면에 절연성 피막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 제 1 단계로서 알칼리 욕(浴)(alkaline bath)안에서 구리재를 양극산화 처리하고 나서 제 2 단계로서 핵사시아노철착염(hexacyanoiron complex)의 산성욕(酸性浴)안에서 이렇게 처리된 구리재를 양극산화 처리하여 구리재의 표면에 내열성이 우수하고 균일한, 강인한 전기절연층의 형성방법을 제공한다.

지금까지는 각종 재료의 표면에 전기절연성피복층(이하, 간단히 " 전기절연층" 이라 함)을 형성하기 위하여 이하의 방법을 포함하는 다양한 방법들이 제안되어 왔다.

(i) 유기물의 피복 또는 도포

예를들면, 스카치ⓕ 테이프(미국 미네소타주 파울스트리트의 3M사 제품)는 폴리에스테르, PTFE 또는 폴리이미드재로 구성되었고 열경화성 실리콘고무 또는 아크릴 접착제를 사용한다. 이들는 내전압(절연내력)이 우수하더라도 그 내열성은 200℃ 이하이다.

(ii) 무기물의 피복 또는 도포

예를들면, 제안된 피복물 및 도포물로서는 단순히 유리섬유를 피복하기 보다는 유기물과 결합하여 유리섬유를 소성함으로써 형성된 유연한 피복물, 및 붕소, 실리콘 및/또는 산소를 포함하고, 소성하면 세라믹으로 변환될 수 있는 무기폴리머를 피복하여 얻은 피복물이 있다.

그러나, 이들 피복물 및 도포물은 두께가 두껍고 값비싼 이유로 소형화, 정밀화된 전자부품과 전자기기에 이용하는 것이 부적합하다.

부수적으로, 확실한 전기절연층을 형성하기 위한 간단하면서도 용이한 방법으로서는 0.1mm 두께의 마이카에 접착제와 분기분말을 피복하는 방법이 있다. 그러나, 이 방법은 예를들면 형성된 피복물이 기판에 대한 밀착성이 나쁘기 때문에 코일감기등에 있어서 문제점을 수반한다. 그러므로, 그 실용성에 제한이 있다.

(iii) 상술된 유기물 또는 무기물의 피복 또는 도포와는 다르게 도전체의 표면에 전기절연층을 직접 형성하는 방법이 있다.

예를들면, 이들 방법느로서는 알루마이트(즉, 알루미늄의 양극산화피복) 가공과 전해석출법이 있다. 이들 방법은 모두 알루미늄계 재료에만 적용가능하다. 배선인출가공도가 직경이 0.5mm 이하일때, 상당한 어려움에 부딪히며 제품단가의 증가를 회피할 수가 없다. 그러므로, 이들 방법은 실용성이 빈약하다.

(iv) 또한, 이외에 다른 방법들이 제안되어 왔는데, 이들 방법은 최상의 도전체중의 하나이고 배선인출성등의 가공성을 갖는 구리재를 화학변환 또는 양극산화처리에 의해 그 표면을 전기절연성으로 만들었으나, 이들 방법도 하기와 같은 문제점이 있어서 실용성에 저해가 된다.

상술된 바와 같은 그러한 화학변환법에 있어서는, 고농도의 알칼리 단일염에 산화제를 첨가하여 욕(浴 : bath)을 제조하고 처리될 구리재를 고온하에 욕내에 침적시켜 산화구리(CuO)층을 구리재의 표면에 형성한다. 그러나, 이 방법은 화학변환하는데 장시간을 요할뿐만 아니라 시약의 비용도 고가이기 때문에 생산성이 저하된다.

상술된 양극산화처리법에 있어서는, 높은 생산성을 확보하기 위하여 고농도의 알칼리욕속에 고전류밀도로 구리재의 표면에 산화구리(CuO)로 구성된 전기절연층을 형성한다.

이렇게 형성된 산화구리는 조건(알칼리 농도, 전류밀도)이 조금만 변하더라도 즉시 재용해되므로, 이러한 양극산화처리는 공정관리가 매우 어렵다는 문제점이 있다. 상술한 양극산화처리의 또다른 문제점은 양극산화처리된 제품을 물로 완전히 세척하여야 한다는 것이다. 제품에 알칼리 성분이 남아 있으면 그것을 제거하기 위해 많은 시설과 많은 양의 물,

그리고 폐수처리가 요구된다. 그러므로, 이러한 사항등을 비추어 볼때, 상술된 양극산화처리는 실용성이 낮은 것으로 고려된다. 이러한 물세척은 제품이 연선의 경우처럼 때문에 특히 심각한 문제에 봉착하게 된다.

상술한 구리재의 양극산화처리에서의 결점들을 해소하기 위한 목적으로 두개 이상의 알칼리성 욕조를 직렬상으로 배열해서 각 욕조의 알칼리 농도를 구리재의 이동방향으로 계속해서 낮추어 각각의 욕조내에서의 평균 양극 전류를 낮추는 구리재의 양극산화처리방법이 제안되었다(일본특허출원공개공보 No.소58-31099).

상술한 개선된 양극산화처리방법을 포함하는 종래의 구리재의 양극산화 처리방법에 있어서 각 구리재의 표면에 형성되어 산화구리(CuO)로 구성된 전기절연층은 그 두께가 두껍고 외부의 변형에 대해 약하기 때문에 균열이 생기기 쉽다. 게다가, 전기절연층의 내열성과 기판에 대한 밀착강도가 불충분 하다. 이러한 이유들로 종래의 구리재의 양극산화처리방법은 코일등에 있어서 극히 얇고, 내열성의 무박리성 전기절연층을 확실하게 형성하여야 한다는 엄격한 요구를 완전히 충족시킬 수 없다.

(v) 한편, 본 발명자는 상술된 종래기술의 단점을 극복하기 위하여 새로운 제안을 하였었다.

즉, 본 발명자는 구리재를, 알칼리 욕을 사용하는 통상의 양극산화처리법과는 전혀 다른 산성 중성측의 헥사시아노철착염욕 내에서 양극산화처리하여 구리재 표면에, 산화구리와 페리(또는 페로) 시안화 구리로 이루어진 전기절연층을 형성하는 새로운 방법을 제안하였다.(일본특허출원공개공보 평 3-240999, 미국특허 제 5,078,844호)

본 발명자에 의해 헥사시아노철착염을 사용한 상기 양극산화처리로는 초기목적, 즉 구리재의 표면에 강인한 전기절연층을 형성하는 것을 달성할 수가 있었다. 그러나, 전해욕의 열화 및 형성된 전기 절연층의 절연내력의 변화가 관찰되므로 더 개선할 여지가 있다. 구체적으로 설명하면, 본 발명자에 의해 제안된 방법은 구리재의 표면에 강인한 전기절연층을 갖는 구조물질로서 유용한 구리재의 생산을 위해 그 방법을 적용하도록 더 개선할 여지가 있었다.

부수적으로, 채색된 장식 도포층을 만드는 방법으로서, 특히 구리재의 표면위에 엷은 갈색에서 갈색의 도포층을 만드는 방법으로서 페로시안화칼륨[$K_4Fe(CN)_6$] 수용액으로 구성된 양극 전해질을 사용하는 것이 알려져 있다[SY 1216257A (UKR LOCAL) Dervent Abstract No.86-283986/43을 참조]. 그러나, 이 방법은 후술하는 바와 같이 거무스름한 갈색의 복합층 구조를 갖는 강인한 전기절연층을 형성하는데 있는 본 발명의 방법과는 그 특성에 있어서 차이가 있다.

상술한 바와같이, 본 발명자가 제안한 헥사시아노철착염의 산성 전해욕에서의 구리재의 양극산화처리를 특징으로하는 새로운 발명은 전해욕의 열화와 형성된 전기절연층의 절연내력의 변동과 같은 문제점들을 해결하는 것이 요구된다.

본 발명은 상술한 종래기술의 단점을 극복하고 구리재의 표면에 우수한 내열성을 갖는 균일하고 강인한 전기 절연층을 제공하는데 그 목적이 있다.

광범위한 연구결과, 본 발명자는 상술한 헥사시아노철착염의 산성 전해욕내에서 구리재를 양극산화처리하기에 앞서 가성알칼리의 전해욕내에서, 특히 높은 알칼리 농도를 갖는 고온의 알칼리 전해욕내에서 구리재를 양극산화 처리함으로써 본 발명의 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 발견했다.

본 발명의 한 양상에 있어서, 구리재의 표면에 적어도 구리 또는 구리기 재합금으로 구성되는 구리재의 표면에 강인한 전기 절연층을 형성하는 방법으로서, (i) 구리재의 표면에 산화구리의 박막층을 형성하기 위하여 가성알칼리의 알칼리 전해욕중에 구리재를 양극산화처리하고, (ii) 단계( i )에서 양극산화처리된 구리재를 헥사시아노철착염의 산성 전해욕중에 양극산화처리하는 방법에 제공되어 있다.

본 발명은 구리재의 표면위에 강인한 전기절연층을 매우 효율적으로 형성하는 것을 가능하게 했다. 본 발명에 의하면 전기절연층은 산화구리로 만들어진 종래의 단일층과는 다르지만 산화구리와 페리시안화구리의 결합으로 구성된 얇은 복합층이다. 복합층은 구리기재 물질에 단단히 부착되어서 배선인출과 같은 다양한 가공작업시에도 쪼개짐이나 균열이 없고 더욱이 우수한 내열성을 갖는다.

따라서, 구리재의 표면상에 본 발명에 따라 제공된 우수한 성질의 전기 절연층을 갖는 구리재를 다양한 분야에 사용할 수가 있다.

특히, 고도기술의 산업기기의 고도화, 고정밀화, 초소형화를 반영하여, 엄격한 사용조건을 충족하는 것이 요구된다. 본 발명에 따른 전기절연층은 이러한 요건을 성공적으로 충족할 수가 있다. 예를들면, 자기헤드, VTR 모터, 회전자, 팬모터 등에 사용되는 다양한 코일에 복잡한 배선, 작은 직경의 코일 감기등이 요구된다. 이들 요건은 차례로 틈(Vacancy), 다공성, 온도등의 영향에 무관한 재료를 요한다. 또한, 본 발명은 이즐 요건을 효과적으로 충족시키는 것을 가능하게 하였다.

본 발명에 따른 구리재의 표면에 형성된 전기절연층은 마이크론의 상태의 박막의 형태로 있다. 따라서, 본 발명은 솔레노이드와 같은 배선경도 및 코일분재의 확대를 최소화하는데 효과적이고, 또한 카테테르용 초미세 배선을 제조하는데 효과적인다.

이하, 본 발명의 기술적 특징을 상세히 설명한다.

상술된 바와같이, 본 발명은 본 발명자에 의해 이전에 제안된, 헥사시아 노철 착염의 산성전해욕중에 구리재의 양극산화처리 방법을 개선한 것에 관한 것이다.

본 발명자에 의해 이전에 제안된 헥사시아노철 착염의 산성 전해욕중에 구리재의 양극산화처리 방법에 따르면, 헥사시아노철 착염의 중성에서 약산 성욕을 사용하여 구리재를 양극산화처리한다.

그러나, 상기 방법에 대하여 이하의 단점이 관찰된다.

(i) 전류공급의 초기 단계에서 양극측에 형성된 $Cu^{2+}$ 이온이 양극 표면에 흡착된 $OH^-$ 이온과 반응함으로써, 불안정한 $Cu(OH)_2$가 하기식에 따라 형성된다.

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

양극표면에 석출된 수산화 구리는 불안정하다. 시간경과에 따라, 짙은 청색 졸로 용해되어 전해질 용액이 흐리게 된다.

(ii) 더욱이, 구리재의 구리 금속 표면의 촉매작용에 의하여, 가용성 푸르샨블루(칼륨 베를린 염) $K[Fe^{2+}(CN)_6Fe^{3+}]$가 또한 동일한 시간에 짙은 청색 콜로이드의 형태로 형성된다.

상기 단점( i )와 (ii)는 서로 관련되어 전해욕을 노화시키고, 이에 수반하여 전기절연층의 절연내력의 변화를 가져온다.

상술된 점에 비추어, 본 발명은 상기 $Cu^{2+}$ 이온의 용해를 감소시키고, 또한 어떠한 구리 금속표면도 제거하는 기술적 수단을 포함한다.

더 상세히 설명하면, 본 발명은 헥사시아노철착염의 산성 전해욕에서의 구리재를 양극산화처리하기 전에, 제 1 단계로서 고농도의 가성 알칼리를 포함하는 알칼리 전해욕(이하, " 제 1 전해욕" 이라 함)에서 구리재를 고온으로 양극산화처리를 행한다. 다음에, 제 2 단계로서 제 1 단계의 양극처리에 이어 헥사시아노철착염의 산성 전해욕(이하, " 제 2 전해욕" 이라 함)에서 양극산화 처리를 행한다.

제 1 전해욕에서의 구리재의 양극산화처리는 구리재의 구리금속표면의 갑작스런 손실에 기인하여 전해욕으로의 $Cu^{2+}$의 과잉의 용해를 억제시킴으로써, 전해욕의 오염원으로서 콜로이드상 청색의 $Cu(OH)_2$의 형성을 억제하거나 금지할 수가 있다.

제 1 전해욕에서의 구리재의 양극산화처리에 대하여, 흑색막의 형태로 산화구리(CuO)가 구리재의 표면에 즉시 형성되는 조건을 채택하는 것이 바람직하다.

전류공급의 초기단계에 있어서, $Cu^{2+}$ 이온은 양극표면에서 용해되지만, 포화시 CuO막을 즉시 형성한다. 전압이 더 증가하고 $Cu^{+}$ 이온이 더 생성될 때, 전해욕이 $Cu(OH)_2$로 포화될때까지 반응이 진행된다.

제 1 전해욕의 pH가 강염기, 즉 pH 12 이상인 경우, 이렇게 형성된 $Cu(OH)_2$는 용해되지 않고 안정한 막을 형성한다. 제 1 전해욕의 온도가 예를들면, 80℃ 이상으로 높은 경우, 이렇게 형성된 $Cu(OH)_2$는 탈수처리하여 흑색막의 형태로 CuO로 변화된다. 제 1 전해욕에 있어서는, 고알칼리 농도 및 고온에서 구리재의 양극산화처리를 행하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 양극표면에 균일한 농후막의 형태로의 산화구리의 형성에 이어 제 1 전해욕에서 상당량의 가스가 생성된다.

이 시점에서 제 1 전해욕에서의 양극산화처리를 이때에 완료할 수가 있다.

알칼리 전해욕을 형성하는데 사용된 알칼리 물질의 예로서는 가성소다(NaOH)와 가성칼륨(KOH) 등이 있다. 그 농축용액은 바람직하게 20 wt.% 이상의 농도를 갖는다.

더할나위없이, 본 발명에 따라 제 1 전해욕에서의 구리재의 양극산화처리시 제 1 전해욕에 산화제를 첨가할 수가 있다. 산화제로서 사용 가능한 예로는 칼륨과황산염($K_2S_2O_8$)과 나트륨 하이퍼아염소산염(NaC10)등이 있다. 산화제는 5 10g/ℓ의 농도로 첨가될 수가 있다.

본 발명에 따라, 구리재를 제 1 전해욕(알칼리 전해욕)에서의 양극산화 처리에 이어 제 2 전해욕에서 양극산화처리를 한다.

제 2 전해욕, 즉 헥사시아노철착염의 산성 전해욕에서의 양극산화처리는 본 발명자에 의해 이전에 제안된 방법에 의한 처리와 거의 같다. 그러나, 제 1 전해욕에서의 양극산화처리의 결과로서 구리 금속표면이 산화구리로 변환되기 때문에 고전압 조건을 채택하는 것이 필요하다. 이하, 제 2 전해욕에서의 양극산화처리에 대하여 설명한다.

본 발명은 제 2 전해욕으로서 헥사시아노철착염의 산성욕을 사용한다. 이러한 종류의 헥사시아노철착염으로는 헥사시아노 철산염(H)와 헥사시아노철산염(III)이 있다. 특정예로서는 페로시안화 칼륨(칼륨 헥사시아노 철산염(H), $K_4[Fe(CN)_8]$)과 페리시안화 칼륨(칼륨 헥사시아노 철산염(III), $K_3[Fe(CN)_8]$)이 있다.

본 발명에서 양극산화처리 용액의 주성분으로서 헥사시아노철을 사용하는 이유는 다음과 같다.

그것은 제 1 전해욕에서의 양극산화처리에 의해 구리재의 표면에 형성된 산화구리(CuO)의 단일성분층(전기절연층)과, 헥사시아노 철산염(II) 또는 헥사시아노 철산염(III)을 사용하여 욕중에 CN이온을 존재하게 하는 헥사시아노 철산염(II)와 헥사시아노 철산염(III)의 복합층의 형성을 촉진하는데 있다.

그러나, CN 이온의 단독염을 사용하면 알칼리욕으로 되어 산화구리(CuO)가 다시 용해되는 잠재적인 문제점을 일으킨다.

이러한 잠재적인 문제점을 극복하기 위하여, 본 발명은 욕을 거의 중성에서 산성으로 하는 착염을 사용한다.

본 발명에 있어서, 제 2 전해욕에서 이하의 양극처리 반응중 하나가 진행하는 것으로 고려된다.

$K_4[Fe(CN)_6] + Cu+ \rightarrow Cu_4[Fe(CN)_6]$ (1)

$K_3[Fe(CN)_6] + Cu+ \rightarrow Cu_3[Fe(CN)_6]$ (2)

이렇게 형성된 페로시안화구리 (1) 또는 페리시안화구리 (2)가 양극산화 자리의 진행에 따라 점차적으로 산화되어, 일부가 산화구리(CuO)로 화학변환된다. 이러한 변환은 양극산화처리의 시초에 형성된 페로(또는 페리)시안화 구리의 일부가 양극에서 발생된 [O] 또는 $O_2$에 의해 산화구리(CuO)로의 변환에 기인한 것으로 고려된다.

상술된 바와같이, 본 발명에 따른 제 2 전해욕에서의 양극산화처리에 있어서는, 구리재의 표면에 흑색의 산화구리(CuO)의 단일성분층이 형성되는 것이 아니라 산화구리(CuO)와 페로(또는 페리)시안화 구리와의 결합으로 형청된 복합층이 형성된다. 복합층의 형성을 위하여, 더할나위없이, 제 2 전해욕에서의 양극산화처리를 위한 적당한 조건을 설정하는 것이 중요하다.

상술된 헥사시아노철착염의 산성욕을 사용하는 것이 필수요건이다.

복합층의 효율적인 형성을 달성하기 위하여, 전류를 저 레벨로 조절하는 것도 중요하다. 대략적인 시준으로서, 2A/dm$^2$ 이하의 전류밀도가 충분하다.

본 발명에 있어서, 양극산화처리는 바람직하게 정전류 양극산화처리이다. 양극산화처리시간은 형성될 전기절연층에 대하여 요구되는 절연내력의 특성에 따라 조절될 수가 있다. 양극산화처리시간이 길어짐에 따라, 전기절연층의 치밀성과 두께가 증가하고, 이에 수반하여, 양극산화처리 전압은 당연히 증가한다.

본 발명에 따른 제 2 전해욕에서의 양극산화처리에 있어서는, 양극의 표면에서 $O_2$의 발생을 감소시키도록 특별한 주위를 요한다. 이러한 가스의 초과 발생은 본 발명의 목적을 달성시키는데 어려움을 준다. 상술된 이유로 인해, 2A/dm$^2$ 이하의 전류밀도를 유지하며 정전류 양극산화처리를 행하도록 양극처리조건을 설정한다. 고 전류밀도는 더 많은 가스의 발생을 일으켜, 막 형성을 저지하거나 막을 분리할수가 있다.

본 발명에 따른 제 2 전해욕에서의 양극산화처리를 위한 조건으로서, 상술된 전류밀도하에서, 바람직하게는 5 100 g/ℓ의 착염농도, pH 3 8에서 10 15분간, 더 바람직하게는 10 40 g/ℓ의 착염농도와 pH 3 7.5에서 10 15분간, 더 바람직하게는 20 30 g/ℓ웨 착염농도와 pH 6 7에서 12 13분간 양극산화처리를 행하는 것이 필요하다.

본 발명에 있어서는 제 2 전해욕에서의 양극산화처리에있어서 PH를 3 8로 조절하는 것은 다공성 형태 대신에 장벽형 형태로 최종막을 얻는데 있다. 일반적인 전해욕으로서 강산성용액으로 양극산화처리하면, 최종막은 막의 다공성으로 전해질이 침투하여 화학용해 또는 산화를 일으키도록 다공성막의 형태로 있다. 그결과, 막의 성능이 저하된다. 전해욕이 강산 또는 염기인 경우, 일단 형성된 페리시안화구리, 산화구리 등은 재용해될 수 있다.

구리재의 표면에 전기절연층의 형성을 위한 본 발명의 방법은 다른 주 특징은 구리재의 표면에 형성된 전기절연층이 산화구리(CuO)와 페로(또는 페리)시안화구리와의 결합으로 구성된 복합층의 구조라는 것이다.

종래의 양극산화처리된 알루미늄 제품에서 관찰된 바와같이, 예를 들면 양극산화처리된 알루미늄 배선상의 피막은 알루미늄 기재 또는 기판물질의 표면에 형성된 산화알루미늄의 얇은 장벽층과, 장벽층에 형성되고 다공성이 약 20%인 다공성 산화알루미늄의 얇은 다공성층으로 구성된 이층구조를 갖는다. 양극산화처리된 알루미늄 배선의 절연내력은 다공성층속에 공기층의 절연내력의 정도에 의해 조절된다 공지된 바와같이, 이러한 다공성층은 본질적으로 부서지기 쉽다.

상기 양극산화처리된 알루미늄 제품의 피막구조와 비교하여, 본 발명의 상술된 복합층은 매우 얇아서 기본재료에 견고하게 분착된 장벽층에 대응하는 것으로 고려될 수가 있다. 본 발명의 복합층의 상세한 현미경 관찰에 따라, 복합층은 산화구리(CuO)의 농도가 기본재료, 즉 구리재의 표면 근처의 영역에서 높고, 페로(또는 페리)시안화구리의 농도가 중간 영역에서 높고, 산화구리(CuO)의 농도가 기본재료웨 표면에서의 거리가 크게 됨에 따라 점차적으로 높아지게 되도록 한 다층구조를 갖는 것으로 고려된다.

본 발명에서 전기절연층으로서의 복합층은 제 1 전해욕으로서 알칼리 전해욕과 제 2 전해욕으로서 특정의 착염욕에서 구리재를 양극산화처리하고 제 2 전해욕에서 양극산화처리의 초기단계에서 형성된 페로(또는 페리)시안화구리를 더 양극산화처리함으로써 형성되는 것이며, Al 또는 Cu 물질에 대한 종래의 양극산화처리기술로 형성된 전기 절연층과는 본질적으로 상이한 구조를 갖는다.

[실시예]

이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 실시예에 한정 되지는 않는다.

[실시예 1]

(i) 제 1 전해욕에서의 양극산화처리

NaOH 450 g/ℓ를 포함하는 수용액을 90℃로 가열하여 제 1전해욕을 제조하였다.

다음에, 직경 0.2mm의 구리배선 0.9 g(365cm)를 코일(코일직경 : 6mm)에 감았다. 코일을 양극으로서 사용한 반면에, 탄소전극을 음극으로서 사용하였다.

전해계를 2V와 2A/$dm^2$에서 80초간 작동하여 코일을 양극산화처리하였다.

양극으로서의 구리배선을 흑색의 CuO막으로 골고루 피복하고나서, 양극의 표면으로부터 가스의 격렬한 발생을 관찰하였다. 그 단계에서 양극산화처리를 중단하였다.

(ii) 제 2 전해욕에서의 양극산화처리

양극(구리배선코일)을 이하 설명하는 제 2 전해욕으로 이동하여 양극산화처 리 하였다.

페리시안화칼륨(적혈염), $K_3[Fe(CN)_6]$ 20 g/ℓ 포함하는 수용액을 제조하였다 . HC1을 첨가하여 pH 6으로 조절하였다. 그 다음에, 수용액을 40℃로 가열하여 제 2 전해욕을 제조하였다.

전류를 전류밀도 2A/$dm^2$이하로 조절하여 양극의 표면으로부터 [O] 또는 $O_2$와 같은 가스발생이 육안으로 관찰되지 않는 범위내에서 전류밀도(1-1.5A/$dm^2$)를 점차적으로 증가시켜 양극산화처리를 하였다.

양극산화처리중, 전압은 30 35V로 증가하였다. 12분간 양극산화처리를 행하여, 짙은 갈색의 평균두께 2.5㎛인 전기절연층을 형성하였다.

양극산화처리후, 코일을 선형형태로 풀었다. 전기절연층은 박리되거나 균열되지도 않았다. 더욱이, 400℃로 조절된 머플로(muffle furnace)에서 10분간 코일을 열처리하였다. 마찬가지로 코일을 선형형태로 풀었다. 다시, 박리도 균열도 관찰되지 않았다.

내전압 테스트( " 모델 TOS 8750" , 기꾸스이 일렉트로닉스 인더스트리에스 리미트드제)를 사용하여, 상술된 바와같이 형성된 전기절연층의 절연내력을 JIS C3003으로 규정된 금속 실린더 방법에 의하여 측정하였다. 그 절연 내력은 150V임을 알았다. 부수적으로, 배선을 코일에 감지않았을때 절연내력은 600V를 나타냈다.

[비교예 1]

제 1 전해욕에서의 양극산화처리를 생략한것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 방식으로 실험을 하였다.

이 경우에서, 욕 하중이 5A ·hr/ℓ로 될때, 욕은 점차적으로 녹색에서 푸른 갈색으로 짙어지게 되고 그 탁도가 증가하여 흐린 용액으로 된다.

그러나, 상술된 실시예 1의 경우에서는, 욕이 엷은 노란색에서 약간 갈색의 노란색으로 변화하였지만 욕은 투명하게 유지되었고, 그 다음의 양극산화처리를 실행할 수 있었다.

테스터( " 모델 BX-505" , 사와덴끼사제)에 의해 측정하였을때, 실질상 차이 점이 없었다.

그러나, 금속실린더방법에 의한 절연내력 시험에 있어서, 실시예 1과 비교예 1의 시료사이에 중요한 차이점이 관찰되었다. 구체적으로 설명하면, 실시예 1의 시료는 코일부의 모든 위치에서 150V의 높은 절연내력을 보였고, 비교예 1의 시료는 코일부의 다수 위치에서 50V의 낮은 절연내력을 보였다.

[비교예 2]

실시예 1의 시료는 5 g/ℓ 농도의 과황산 암모늄을 150 g/ℓ 농도의 NaOH 함유 수용액에 첨가하여 제조된 화학변환용액을 사용하여 시험되었다. 화학변환용액속에 시료를 20분간 90℃로 침적시켜 화학 산화처리를 하였다. 그결과, 전기절연층이 매우 불충분한 점착성을 갖는다는 것임을 알았다.

다수 위치에서 박리되었고, 다수의 균열이 그 안에서 관찰되었다.

[실시예 2]

직경 0.1mm, 길이 100cm의 8개 구리배선을 꼬음으로써 얻어진 케이블을 사용하여, 제 1 전해욕과 제 2 전해욕 사용시 실시예 1과 마찬가지의 방식으로 양극산화처리를 하였다. 양극산화처리중, 전류밀도(CD)는 1A/dm$^2$에서 1.5A/dm$^2$으로 증가한 반면에 전압은 30-35V로 되었다.

제 2 전해욕에서 양극산화처리를 12분간 행하여, 흑색을 띤 음갈색의 절연층을 표면에 두께 2.5㎛로 형성하였다.

양극산화처리된 케이블을 직경 4mm의 코일에 감았다. 절연층은 박리도 균열도 하지 않았다. 그 내열성은 실시예 1에서 얻어진 양극산화처리된 배선과 정확히 동일하였다.

[실시예 3]

다음에, 그 도전저항을 테스터( " 모델 BX-505" , 산화덴끼사제)에 의해 측정하였다. 10KΩ×10의 도전저항을 나타내었다.

[비교예 3]

제 1 전해욕에서 양극산화처리를 생략한것 이외는 실시예 2와 마찬가지의 방식으로 실험을 하였다.

도전저항 시험에 있어서, 실시예 2와 비교예 3의 시료 사이에 실질상의 차이점이 관찰되지 않았다. 그러나, 금속실린더방법에 의한 절연내력 시험에 있어서, 그 사이에 중요한 차이점이 관찰되었다. 구체적으로 설명하면, 실시예 2의 시료는 모든 위치에서 150V의 높은 절연내력을 보였고, 비교예 3의 시료는 다수위치에서 50V의 낮은 절연내력을 보였다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

적어도 표면이 구리 또는 구리기재 합금으로 구성되는 구리재의 표면에 강인한 전기 절연층을 형성하는 방법에 있어서,

(ⅰ) 가성알칼리의 알칼리 전해욕에서 구리재를 양극산화처리하여, 구리재의 표면에 산화구리의 박막층을 형성하고,

(ii) 단계(ⅰ)에서 양극처리된 구리재를 헥사시아노철착염의 산성 전해욕에서 양극산화처리하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 구리재표면상에의 강인한 전기 절연층 형성방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

가성 알칼리의 알칼리 전해욕이 가성소다(NaOH)의 고온욕인것을 특징으로 하는 구리재 표면상에의 강인한 전기절연층 형성방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서,

알칼리 전해욕이 적어도 80℃의 NaOH 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리재 표면상에의 강인한 전기절연층 형성방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

헥사시아노철착염의 산성 전해욕은 착염농도 5 100 g/ℓ이고 pH 3 8로 구성되는 것을 특징으로하는 구리재 표면상에의 강인한 전기절연층 형성 방법.

청구항 5.

헥사시아노철착염의 산성 전해욕에서의 양극산화처리는 착염 농도 5 100 g/ℓ, pH 3 8, 전류밀도 2A/dm $^2$ 이하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 부리재표면상에의 강인한 전기절연층 형성방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

구리재가 밴드, 로드, 배선, 연선, 튜브 및 파이프로 구성되는 군으로부터 선택되는것을 특징으로 하는 구리재표면상에의 강인한 전기절연층 형성방법.