



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년07월07일  
 (11) 등록번호 10-0967709  
 (24) 등록일자 2010년06월25일

(51) Int. Cl.  
**C23C 14/08** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2002-0083000  
 (22) 출원일자 2002년12월24일  
 심사청구일자 2007년12월20일  
 (65) 공개번호 10-2004-0056507  
 (43) 공개일자 2004년07월01일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP06158277 A\*  
 KR1020020051285 A\*  
 JP2000192237 A  
 US5830579 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 포스코**  
 경북 포항시 남구 괴동동 1번지  
**재단법인 포항산업과학연구원**  
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지  
 (72) 발명자  
**전중환**  
 경상북도포항시남구이동현대아파트101동1504호  
**정진호**  
 경상북도포항시북구창포동645창포주공2  
 차아파트202동1409호  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이상훈

**(54) 실리콘 산화물 증착 도금강판 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 실리콘 산화물 증착 도금강판 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상기 도금강판은 50 at.% 이하의 산소농도를 가지는  $SiO_x(x=0\sim 1)$ 의 조성의 실리콘 산화물 피막을 포함하며, 상기 실리콘 산화물 증착 도금강판은 실리콘을 증발시키면서 분위기 중의 산소 분압을 제어함으로써 제조된다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

50 at.% 이하의 산소농도를 가지는  $SiO_x(x=0\sim 1)$ 의 조성의 실리콘 산화물 피막을 포함하며, 상기 실리콘 산화물 피막의 두께는 10 nm 내지 1,000 nm 인 도금강판.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

실리콘을 증발시키면서 분위기 중의 산소 분압을 제어함으로써 50 at.% 이하의 산소농도를 가지는  $SiO_x(x=0\sim 1)$ 의 조성의 실리콘 산화물이 진공증착되어 10 nm 내지 1,000 nm 두께의 피막을 형성하는 공정을 포함하는, 도금강판의 제조방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 진공증착 공정에서 강판의 온도를 300℃ 이하로 조절하는, 도금강판의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0001] 발명의 분야
- [0002] 본 발명은 실리콘 산화물 증착 도금강판 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 내식성이 우수하고 인체에 무해한 실리콘 산화물 증착 도금강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [0003] 종래 기술
- [0004] 크로메이트 처리는 인산염(phosphate) 처리와 함께 아연 또는 아연합금 도금강판과 알루미늄 도금강판의 후처리 기술로서 널리 사용되고 있으며, 식·음료용으로 주로 사용되는 주석 도금강판에도 부분적으로 적용되고 있다. 도장막과 도금층 표면 간의 밀착성 향상이 주목적인 인산염 처리가 도장강판의 전처리 개념으로 주로 사용되는 것이 반해서, 내식성 향상 효과가 큰 크로메이트 처리는 도장 강판의 전처리 용도로 뿐만 아니라 무도장 상태로 사용되는 경우에도 내식성 향상 및 변색 방지 목적으로 널리 사용되고 있다.
- [0005] 크로메이트 처리 기술은 수십~수백  $mg/m^2$ 의 대단히 적은 부착량으로 우수한 내식성을 나타내고 손상된 부위의 자기보수 특성을 가지고 있으며 처리비용이 저렴하다는 여러 가지 장점을 가지고 있지만 6가 크롬을 원료로 사용한다는 점 때문에 향후 그 사용 분야가 크게 축소될 것이 확실하다. 6가 크롬은 인체에 대단히 유해한 물질 일 뿐만 아니라 환경처리 비용도 많이 소요된다.
- [0006] 이러한 이유로 이미 많은 국가에서 사용 규제를 입법화했거나 현재 진행하고 있는 실정이다. 이에 대한 대책으로서 몰리브데이트, 실리케이트, 희토류 금속염 등을 이용한 다양한 크로메이트 대체 기술이 현재 개발되었거나 개발되고 있다.
- [0007] 그러나 지금까지 개발된 대체 기술들은 동일한 부착량에서 크로메이트 피막에 필적할 만한 내식성을 제공하지 못한다는 한계를 지니고 있다. 공지된 바에 따르면 상기한 바와 같은 크로메이트 대체 피막들은 크로메이트 피막의 15~30배에 달하는 부착량을 가질 때 동등한 수준의 내식성을 나타낸다. 결과적으로 이러한 대체기술들은 크로메이트 처리에 비해 경제성이 떨어지며, 특히 전기전도도가 낮은 피막 조성인 경우에는 많은 부착량으로 인하여 용접성에서도 문제를 야기한다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 내식성이 우수하고 인체에 무해한 도금강판을 제공하기 위한 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 기존의 도금강판의 크로메이트 후처리 기술을 대체할 수 있는 도금강판의 표면처리 방법을 제공하기 위한 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

[0010] 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 50 at.% 이하의 산소농도를 가지는  $SiO_x(x=0\sim 1)$ 의 조성의 실리콘 산화물 피막을 포함하는 도금강판을 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한 실리콘을 증발시키면서 분위기 중의 산소 분압을 제어함으로써 50 at.% 이하의 산소농도를 가지는  $SiO_x(x=0\sim 1)$ 의 조성의 실리콘 산화물이 진공증착되어 피막을 형성하는 공정을 포함하는 도금강판의 제조방법을 제공한다.

[0012] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명은 크로메이트(chromate) 처리 기술을 대체함에 있어서 종래의 개념인 도포형, 분사형 또는 침적형 등의 습식 표면처리 기술을 사용하지 아니하고 건식 표면처리 기술을 이용하여 실리콘 산화물을 진공증착하는 방법이다. 실리콘을 증발시키면서 분위기 중의 산소 분압을 제어함으로써  $SiO_2$ 나  $SiO$ 가 아닌  $SiO_x(x=0\sim 1)$ 의 조성을 가지는 실리콘 산화물 피막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 이로써 크로메이트 피막 대비 10배 이내의 부착량으로 크로메이트 피막보다 월등한 수준의 내식성을 구현할 수 있다.

[0014] 실리콘 산화물 피막의 두께는 10 nm에서 1,000 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 실리콘 산화물의 피막의 두께를 10 nm 이하이면 소재인 도금강판 표면에 증착되는 실리콘의 표면 피복율이 충분하지 못하다. 이러한 현상은 표면 조도가 큰 용융아연도금강판의 경우에 특히 심각하다. 실리콘 산화물 피막이 도금강판의 표면을 충분히 피복하지 못하면 피복되지 못하고 노출된 부분에서 부식이 가속화되므로 내식성 향상 효과를 기대할 수 없다. 진공증착 공정에서 소재의 온도를 상향조정하면 표면에서 실리콘 및 산소 원자의 확산계수가 높아지는 효과를 초래하여 표면 피복율이 상승하기는 하지만 소재 표면을 전체적으로 피복하여 내식성 증대 효과를 기대하기 위해서는 최소한 10 nm 이상의 증착 두께가 필요하다는 사실을 실험적으로 확인하였다. 실리콘 산화물 피막의 두께가 1,000 nm를 초과하면 실리콘 산화물의 증착 두께가 두꺼울수록 내식성이 향상되기는 하지만, 실리콘 산화물은 전기전도체인 소지 강판이나 아연 도금층과는 달리 반도체에 가까우므로 실리콘 피막의 두께가 증가할수록 용접성이 떨어진다. 또한, 1,000 nm라는 두께는 도금 부착량으로 환산하면, 증착막의 산소 농도에 따라 다르지만 약  $1,000\text{ mg/m}^2$ 이 넘는 부착량으로서, 현재 크로메이트 대체 피막으로 개발된 각종 피막계들도  $700\sim 1,000\text{mg/m}^2$  정도에서는 크로메이트에 비견할 만한 내식성을 나타내는 점을 고려해볼 때 이 이상의 두께 혹은 부착량은 경제적으로도 문제가 있다.

[0015] 실리콘 산화물 피막의 산소 농도는 실리콘 산화물 진공증착 과정 중에 실리콘을 증발시키면서 진공조(vacuum chamber)의 산소 분압을 제어하여 조절한다.

[0016] 실리콘 산화물 증착막의 산소 농도를 제어하는 이유는 최종 처리제품의 가공성과 용접성을 확보하기 위한 것이다. 도금강판은 자동차, 가전, 건재용으로 널리 사용되고 있으며, 대부분의 경우에 가공 및 용접 공정을 거치게 된다. 실리콘 산화물의 산소농도가 높아서 절연체 세라믹인  $SiO_2$ 에 가까워지게 되면 전기전도도가 크게 감소하여 저항용접성이 떨어질 뿐만 아니라 성형 등의 가공 공정을 거칠 경우 부분적으로 증착막의 균열 또는 파괴가 발생할 가능성도 크다. 본 발명에 따르면  $SiO_x(x < 1)$ 인 조성을 갖는 실리콘 산화물 증착막의 경우에는 우수한 내식성과 함께 양호한 용접성 및 가공성을 갖는 것을 확인하였으나, 그 이상의 산소 농도를 갖는 경우에는 우수한 내식성을 나타내기는 하지만 용접성 또는 가공성이 열화되는 문제점이 있다.

[0017] 실리콘 산화물 증착은 전기도금 또는 용융도금으로 제조된 도금강판의 표면에 전자빔(electron beam) 증발원을 이용한 반응성 진공증착법(reactive evaporation)을 이용하여 실시한다. 실리콘 산화물은 특별히 소재를 가열하지 않고 실온에서 증착을 실시하여도 대단히 양호한 밀착성을 나타내는 것을 확인하였다. 그러나 소재의 온도가 높을수록 증착막의 밀도가 높아지고 또한 상대적으로 적은 부착량에서 보다 높은 step coverage 비율을 나타낸다. 따라서 진공증착 공정에 있어서 소재인 도금강판의 온도는 실온(25℃) 내지 300℃ 이하로 유지하는 것이 바람직하다. 상기 소재의 온도를 실온 내지 300℃이하의 온도로 제한한 이유는 다음과 같다. 도금강판이

아연도금 강판인 경우 순수한 아연의 용점은 약 419℃이지만 아연을 가열하게 되면 용융점 이하의 온도에서도 심각한 승화가 일어나게 된다. 따라서 임계점 이상의 온도로 아연도금 강판을 가열하게 되면 도금층의 아연이 승화에 의해서 다량 증발하여 도금강판 본연의 기능을 상실하게 된다. 본 발명에서 실험적으로 확인한 결과 300℃ 이상으로 아연도금 강판을 가열하여 실리콘 산화물 증착을 실시한 경우에는 예외 없이 도금층의 과도한 증발이 일어나서 제품으로서의 의미를 상실하게 되었음을 확인하였다.

[0018] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0019] 실시예 및 비교예

**표 1**

[0020] 실시예 및 비교예의 제조조건 및 특성평가 결과

구분	증착 두께 (nm)	산소농도 (at. %)	증착 온도 (℃)	내식성 <sup>1)</sup> (hours)	가공성 <sup>2)</sup>	용접성 <sup>3)</sup>
실시예 1	10	11	240	50	◎	◎
실시예 2	80	25	100	80	◎	◎
실시예 3	150	14	115	240	◎	◎
실시예 4	200	20	45	520	◎	◎
실시예 5	350	45	295	650	◎	◎
실시예 6	500	32	80	980	◎	◎
실시예 7	680	48	170	1,200	◎	◎
실시예 8	870	27	280	1,450	◎	○
실시예 9	950	12	265	1,550	○	○
비교예 1	7	25	135	35	◎	◎
비교예 2	350	52	75	650	○	△
비교예 3	520	74	150	1,020	X	X
비교예 4	550	40	325	35	X	○
비교예 5	750	25	360	35	X	○
비교예 6	1,100	34	250	>1,800	○	△
비교예 7	1,730	28	155	>1,800	X	X
비교예 8	크로메이트	-	-	50	◎	◎
비교예 9	무처리	-	-	30	-	◎

[0021] 1) 내식성은 표준 염수분무시험에서 5% 적청이 발생할 때까지의 시간을 나타냄.

[0022] 2) 가공성은 굽힘 후 테이프 테스트로 평가하였음. 시편을 1t/180. 로 굽힌 후 굽힘 부위에 스카치테이프 (#610)를 접착하였다가 벗기면서 코팅층의 박리를 관찰, 판정하였음.

[0023] ◎ : 박리가 전혀 없음. ○ : 표층부위에서만 일부 박리가 관찰됨.

[0024] × : 코팅층의 일부 또는 전부가 박리됨.

[0025] 3) 용접성은 아연도금 강판에 사용되는 일반적인 seam welding 조건을 적용한 경우 용접부의 용접 품질을 나타냄.

[0026] ◎ : 우수, ○ : 양호, △ : 다소 불량, × : 불량

[0027] 표 1에서 보는 바와 같이 비교예 9의 무처리 아연도금 강판의 내식성이 30시간이며, 비교예 8의 기존 크로메이트 처리제의 적청발생 시간이 50시간임을 고려할 때, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 9의 내식성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한 가공성이나 용접성에 있어서도 본 발명에 따라 제조된 실시예가 월등히 우수함을 알 수 있다.

**발명의 효과**

[0028] 본 발명은 아연 또는 알루미늄 도금강판의 기본적인 후처리 방법으로 사용되고 있는 크로메이트 처리 기술을 대체하기 위한 새로운 개념의 화성처리 기술이다. 도금강판의 표면에 실리콘 산화물을 진공증착함으로써 환경공

해의 주요한 발생요인이 되는 6가 크롬을 사용하지 않으면서 도금강판의 내식성을 강화할 수 있다.

[0029]

본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.