

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C23C 22/82 (2006.01)		(45) 공고일자	2006년04월24일
		(11) 등록번호	10-0573254
		(24) 등록일자	2006년04월17일
(21) 출원번호	10-2000-7011109	(65) 공개번호	10-2001-0042488
(22) 출원일자	2000년10월06일	(43) 공개일자	2001년05월25일
번역문 제출일자	2000년10월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/007581	(87) 국제공개번호	WO 1999/51794
국제출원일자	1999년04월07일	국제공개일자	1999년10월14일
(81) 지정국	국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르,  EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,		
(30) 우선권주장	09/056,287	1998년04월07일	미국(US)
(73) 특허권자	세미톨 인코포레이티드 미국, 몬타나 59901, 칼리스펠, 웨스트 리버스 드라이브 655		
(72) 발명자	레이몬드,더블유.,왈러트 미국,몬타나59922,레이크사이드,타마라크우드드라이브153  알투르,에이치.,투틸 미국,버지니아24060,블랙버그,와크필드드라이브2903		
(74) 대리인	박경재		

심사관 : 이성렬

### (54) 스테인레스강이나 니켈합금강으로부터 형성된 컴포넌트에강화된 산화코팅물을 형성시키는 방법

#### 요약

오스테나이트계 스테인레스강이나 니켈합금강으로 형성된 컴포넌트의 표면에 산화코팅물을 형성시키는 방법이 제시된다. 컴포넌트는 표면에 자연적으로 형성된 산화막을 가진다. 자연적으로 형성된 산화막은 적어도 2단계로 구성된 공정을 통해서 강화된다. 제1단계에서, 컴포넌트는 순환건조공기 존재 하에 약 300℃의 온도로 제1공정 기간 동안 가열된다. 제2단계에서 컴포넌트는 제1기간 동안의 온도보다 높은 온도로 제2기간 동안 상승된 온도에서 정체건조공기의 존재 하에 가열된다. 강화된 산화코팅물의 외부부분은 산화처리에 의해서 제거되어 고 비율의 크롬 대 철을 가진 산화코팅물이 스테인레스강의 표면에 노출된다.

#### 대표도

## 도 1

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 특정 금속에 부식과 이온 침출에 강한 내성을 지니는 산화코팅물을 형성시키는 방법에 관한 것이다. 좀더 자세하게는, 본 발명은 오스테나이트계(austenitic) 스테인레스강이나 니켈합금강의 표면에 보호코팅물을 형성시키는 방법에 관한 것이다.

#### 삭제

#### 배경기술

산화코팅물은 부식 및 강으로부터 금속과 접촉하는 물질로의 분자 침출에 대해서 내성을 지닌다. 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강은 일반적으로 파이프, 용기 및 처리되는 물질의 순도가 매우 중요한 장치에 사용된다. 상기의 강들은 또한 강용매나 기타 부식성 물질이 존재하는 공정에서 사용된다. 상기 많은 공정들이 고온에서 실행된다. 매우 순수한 물질, 강용매, 또는 부식성 물질의 존재는 특히 고온에서 강의 부식방지 및/또는 강으로부터의 다양한 오염물질의 조절을 어렵게 한다. 부식방지, 오염조절 또는 두 가지 모두 중요한 문제인 공정의 예로는 화학물질, 음식, 의약 및 반도체 공정이 있다.

그러한 공정에 사용되는 컴포넌트는 처리되는 물질로 이온이 침출되거나 부식이 시작하는 지점을 제공할 수 있는 작은 표면 돌출부들을 제거하기 위해 일반적으로 폴리싱(polishing)된다. 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강의 표면에 자연적으로 형성된 산화코팅물은 부식을 막거나 강에서 물질로의 원하지 않는 이온의 침출을 막아야 하는 많은 응용분야에서 부적합하다.

오스테나이트계 스테인레스강이나 니켈합금강에 자연적으로 형성된 산화막은 크롬과 산화크롬뿐만 아니라 철과 산화철도 함유하고 있다. 크롬 대 철 비율이 높은 산화막은 낮은 산화막에 비해 침출에 우수한 내성을 가진다. 산화막을 강화시키기 위한 현행 방법들은 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강 컴포넌트상에 까다로운 적용분야에서 수용 가능한 성능과 내구성을 가지는 산화막을 신뢰성 있게 형성시킬 수 없다. 이것은 현행 방법들이 예각의 틈새나 용착에 의해서 형성된 비정상적인 표면의 컴포넌트에 적용되었을 때 특히 확실하다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명에 따라서, 오스테나이트계 스테인레스강이나 니켈합금강에 산화막을 형성시키는 현존 방법의 단점과 이러한 방법에 의해 형성된 산화막의 부적합성이 극복된다. 산화크롬과 수산화크롬을 포함하는 크롬 비율이 높은 산화막이 형성된다. 산화막은 고 크롬함량 때문에 부식과 이온 침출에 대해서 양호한 내성을 나타낸다.

오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강으로 구성된 컴포넌트의 표면에 산화코팅물을 형성하는 방법이 기술된다. 컴포넌트는 표면에 자연적으로 형성된 산화막을 가지고 있다. 자연적으로 형성된 산화막은 적어도 2단계로 구성된 공정을 통해서 강화된다. 제1단계에서는 컴포넌트가 순환건조공기의 존재 하에 약 300℃의 온도에서 제1공정 기간 동안 가열된다. 제2공정에서는 컴포넌트는 제1공정 기간의 온도보다 높은 온도로 제2기간 동안 상승된 온도에서 정체건조공기 존재 하에 가열된다. 강화된 산화코팅물의 바깥 부분은 산화처리로 제거되어, 고 비율의 크롬 대 철을 가지는 산화코팅물이 스테인레스강의 표면에 노출된다.

따라서, 본 발명의 목적은 강에 인접한 물질로 철의 침출을 방지하는 것에 있어서 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강의 표면에 공지된 방법에 의해서 형성된 막보다 효과적인 산화코팅물을 형성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 공지된 방법에 의해 전개된 막보다 부식에 대해 우수한 내성을 제공하는, 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강의 표면에 산화막을 형성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 표면에 인접한 물질로 이온 침출을 효과적으로 방지하는 불규칙한 표면에 산화막을 형성시킬, 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강의 표면에 산화막을 형성시키는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 또 다른 목적은 용착된 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강의 표면에 산화막을 형성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본원발명의 이러한 그리고 다른 목적과 이점들, 그리고 본원발명의 바람직한 실시예들의 상세한 사항이 다음의 설명과 도면으로부터 보다 충분히 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법에 따른 일실시예를 실행하기 위한 단계를 도시하는 흐름도.

도 2는 오스테나이트계 스테인레스강 기초금속과 그 위에 자연적으로 형성된 산화막의 단면도.

도 3은 산화막의 표면이 전해적으로 폴리싱된 후 도 2의 스테인레스강과 산화막의 단면도.

도 4는 막이 제1강화단계를 거친 후 도 3의 스테인레스강과 산화막의 단면도.

도 5는 막이 본 발명에 따른 산화처리를 거친 후 도 4의 스테인레스강과 산화필름의 단면도.

도 6은 시험시편의 노출 후 탈이온수에서 발견된 검출금속을 나타내는 차트.

도 7은 시험시편의 노출 후 용매에서 발견된 검출금속을 나타내는 차트.

도 8은 시험시편의 노출 후 용매에서 발견된 검출금속을 나타내는 차트.

### 실시예

본 발명의 한 실시예에 따른 오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강의 강화된 산화코팅물을 형성시키는 방법에 대한 일반화된 단계는 도 1의 공정도에 나타나 있다. 이들 단계들은 통상의 제조공정들에 의한 오스테나이트계 스테인레스강이나 니켈합금강으로부터 원하는 치수와 형상으로 제조된 컴포넌트에서 실행된다. 오스테나이트계 스테인레스강으로부터 만들어진 컴포넌트의 단면도가 도 2에 나타나 있다.

도 2에서 보는 바와 같이 일반적으로 10으로 표시된 컴포넌트는 외부에 자연산화층(20)이 배치되는 기초금속층(10)으로 구성된다. 기초금속층(10)은 오스테나이트계 스테인레스강에 통상적인 화학조성을 가진다. 자연산화막(20)의 표면은 불균일하며 막에 존재하는 물질이 랜덤하게 분포된다.

도 1에서 컴포넌트(10)는 우선 전해적 폴리싱 단계(25)를 거친다. 이 단계에서 컴포넌트는 산화막(20)의 외면을 평탄화하는 공지된 방법에 의해서 전해적으로 폴리싱된다. 도 3은 전해적 폴리싱 후 스테인레스강과 도 2의 막을 나타낸다. 도 3에 도시된 바와 같이 전해적 폴리싱 단계(25)는 산화층(20)에 존재하던 미세틈새(30)를 평탄화시킨다. 미세틈새(30)는 일반적으로 컴포넌트(10)의 냉간작업 동안에 자주 발생한다.

컴포넌트는 그 후 도 1의 단계 35에서 모든 표면 불순물을 제거하기 위하여 세척된다. 세척 단계(35)의 일실시예에 따라서, 세척은 처음에 산, 예를 들면 10중량% 농도의 구연산 교반조에서 바람직하게 행해진다. 일반적으로 컴포넌트(10)는 대략 30분간 이 공정을 거친다. 그 후 컴포넌트(10)는 교반조에서 제거되고, 컴포넌트에 있는 산은 중화되고 이온화된 물의 분사에 의해 컴포넌트로부터 제거된다. 압축공기 스프레이가 틈새와 은폐된 부분의 수분을 제거하기 위하여 사용된다. 그 후 컴포넌트는 물자국을 제거하기 위하여 이온화된 물로 세척되고 다시 메탄올로 세척된다. 만일 표면 오염물질이 남아 있으면 이러한 단계를 반복한다.

표면 오염물질의 검출은 다양한 방법들 중 어느 하나를 이용해서 수행된다. 예를 들면, 표면 오염물질은 세척액의 입구측 저항도와 출구측 저항도를 측정하여 검출될 수 있다. 측정치가 실질적으로 동일한 경우, 표면오염이 제거된 것으로 고려된다. 유사하게, 입구측과 출구측에서 유체 비중(specific gravity)이 그러한 측정을 위해 이용될 수 있다.

전술한 바와 같이 모든 표면 오염물질이 제거되었을 때, 메탄올 잔류분이 탈이온수의 분사에 의해서 제거된다. 그 다음 컴포넌트(10)는 약 8~12시간 동안 15 내지 18 메그옴(Megohm) 탈이온수의 순환조에 침지된다. 요구되는 시간은 컴포넌

트의 복잡성과 표면의 불균일성에 좌우된다. 불균일한 표면이 많은 컴포넌트일수록 순환조에서 보다 많은 시간이 요구된다. 컴포넌트(10)가 순환조에서 제거되고 그 후 압축공기 분사가 틈새와 은폐된 부분의 수분을 제거하기 위해서 사용된다. 컴포넌트(10)는 물자국을 제거하기 위하여 다시 탈이온수로 세척된다.

세척단계(35) 후에 컴포넌트(10)는 표면 산화층이 강화되는 하나 이상의 공정을 거친다. 공정의 일실시예에 따라, 두 개의 상승된 온도 산화 강화 단계들이 적용된다. 이러한 단계가 도 1의 단계 40과 45에서 도시된다.

단계 40의 바람직한 실행에서, 컴포넌트(10)는 가열된, 예를 들면 250℃에서 300℃의 오븐에 위치된다. 습기는 오븐의 부피나 용적에 의해서 결정되는 속도로 오븐 속으로 순환되는 깨끗한 건조공기를 사용하여 오븐을 일소(purging)하는 것에 의해 오븐 내의 대기로부터 제거된다. 예를 들면, 오븐이 50ft<sup>3</sup>의 용적을 가질 경우 유속은 실질적으로 시간당 50ft<sup>3</sup>로 설정되어야 한다. 기술된 실시예에서 이러한 흐름은 진공을 형성시키거나 공정 초기에 오븐 내부에 있는 모든 주위공기를 일소하는데 사용된다. 깨끗한 건조공기는 100°F를 넘지 않는 이슬점을 가지는 공기를 나타낸다. 예정된 시간의 경과 후, 예를 들면 한 시간 후 깨끗한 건조공기의 순환이 정지되고, 컴포넌트(10)는 도 1의 단계 45의 산화층 강화 단계를 거친다. 단계 45에서 오븐의 온도는 단계 40에서 이용된 온도보다 높은 온도까지 상승한다. 바람직한 실시예에서 오븐의 온도는, 예를 들면 425℃까지 증가한다. 425℃의 온도는 용접된 스테인레스강 컴포넌트에서 용접점의 열 작용된 영역에서 크롬의 손실을 방지하는 것으로 인지된다. 오븐 내의 깨끗한 건조공기의 압력은 일반적으로 1.5인치 수주(water column)의 압력으로 유지된다. 오븐 속의 컴포넌트는 이 온도와 압력에서 일정시간, 예를 들면 2시간 동안 방치된다. 그 후 오븐과 컴포넌트는 냉각된다.

도 4는 산화층 강화 단계 후 컴포넌트(10)의 층 조성을 나타낸다. 도시된 바와 같이, 산화층(20)은 일반적으로 높은 철 함량과 낮은 크롬함량을 가진 외부층(60)과 높은 크롬함량을 가진 내부층(65)으로 구성된다. 결과 층은 틈새와 융착 부위에서도 이러한 이중의 강화 공정에서 강화된다.

컴포넌트가 건조공기 속에서 가열되는 동안, 컴포넌트가 제조되는 오스테나이트계 스테인레스강이나 니켈합금강에 자연적으로 형성된 산화막(20)이 두꺼워진다. 두꺼워지는 것 외에, 산화막에서 철과 산화철이 막의 외면 부근에 축적되어 층(60)을 형성하고, 막에 밝은 금빛 외관이 나타나도록 한다. 막층(65)은 막의 외면에 인접한 막(60)의 부분보다 많은 크롬과 고 비율의 크롬 및 크롬 화합물 대 철 및 철 산화물을 가진다.

상기 영역이 냉각된 후 도 1의 단계 70에서 산화처리가 이루어진다. 산화처리는 축적된 철을 함유하는 산화막(20)의 외부 부분(60)을 제거하는데 사용된다. 산화처리의 일실시예에 따라서 컴포넌트(10)는 상승된 온도에서 산화제 용기에 침지된다. 예를 들면, 일반적으로 38~43℃의 온도에서 10중량%의 인산용액이 적용된다. 효과적인 것으로 알려진 산화제는 50ppm 염소, 질산, 과산화수소, 과망간산칼륨 및 염화수소산을 포함한다. 바람직하게는, 컴포넌트(10)는 밝은 금빛이 컴포넌트의 표면에서 더 이상 보이지 않을 때까지 순환조에서 유지된다.

## 삭제

도 5는 도 4에 도시된 막에 산화처리 결과를 나타낸다. 도시된 것처럼 산화층(20)은 주로 크롬함유층(65)로 구성되어 있다. 이 크롬함유층은 컴포넌트(15)에 적절한 보호를 제공한다.

이후 컴포넌트는 산화조로부터 제거된 후 도 1의 단계 80에서 세척된다. 단계 80의 세척에서 산화처리를 위해서 사용되었던 물질이 중화되고 탈이온수 분사에 의해서 컴포넌트로부터 제거된다. 압축공기 분사는 이후 틈새와 은폐된 부분의 수분을 제거하는데 사용될 수 있다. 이후 컴포넌트는 물자국을 제거하기 위하여 탈이온수로 세척된다.

오스테나이트계 스테인레스강과 니켈합금강에 관한 부식과 침출을 방지하기 위한 이러한 방법에 의해 전개된 막의 효과가 세 가지 조건 하에서 시험되었다. 316ℓ 스테인레스 시편들이 전해적 폴리싱에 의해서 마련되고, 다른 시편들이 본 발명의 방법에 의해서 마련되었다. 이러한 시험시편들은 평판 316ℓ 스테인레스강 시트로부터 전단되었고 2"×0.750"×0.060"의 치수를 가진다.

첫 번째 시험은 각 방법에 의해서 제조된 시편을 168시간 동안 80℃로 유지된 18 메그옴 탈이온수에 침지하여 행해졌다. 각 시편이 담긴 물은 시편으로부터의 금속 검출을 위해 분석되었다. 각 시편을 시험하는데 사용된 물에서 검출된 크롬, 철, 니켈, 망간의 양은 ppb(parts per billion) 단위로 아래의 표 1에 기술된다.

**[표 1]**

	전해적으로 연마된 시편	발명에 따라 제조된 시편
크롬	80	19
철	600	92
니켈	30	검출안됨
망간	9	3

이 결과들은 도 6의 막대 그래프로 도시되며, 여기서 90으로 표기된 막대는 비처리된 컴포넌트를 그리고 95로 표기된 막대는 상기 방법으로 처리된 컴포넌트를 각각 나타낸다. 그러한 표기는 도 7과 도 8에서도 사용된다.

두 번째 시험은 각 방법에 의해서 마련된 시편을 80℃로 유지되는 애쉬랜드 케미컬 컴퍼니(Ashland Chemical Company)에서 제공된 ACT 395로 호칭되는 용매에 168시간 동안 침지하여 행해졌다. 이 용매는 용매 스트리퍼로 선정되고 반도체 웨이퍼 생산에서 양성 광저항층을 제거하는데 사용된다. 각 시편이 침지된 이 용매는 시편으로부터의 금속 검출을 위해 분석되었다. 각 시편을 시험하는데 사용된 용매에서 검출된 크롬, 철, 니켈, 망간의 양은 ppb 단위로 아래 표 2에 기술된다.

**[표 2]**

	전해적으로 연마된 시편	발명에 따라 제조된 시편
크롬	275	59
철	1064	244
니켈	137	7
망간	34	검출안됨

이들 결과들은 도 7에서 막대차트로 도시된다.

세 번째 시험은 각 방법에 의해서 마련된 시편을 애쉬랜드 컴퍼니 케미컬에 의해 공급된 용매에 168시간 동안 침지하여 행해졌고 선정된 ACT 690C는 95℃로 유지되었다. 이 용매는 용매 스트리퍼로 선정되고 반도체 웨이퍼 생산에서 있어서 에칭 잔류분(etch residue)을 제거하는 폴리머 제거용으로 사용된다. 각 시편이 침지된 용매는 시편으로부터의 금속 검출을 위해 분석되었다. 각 시편을 시험하는데 사용된 용매에서 검출된 크롬, 철, 니켈, 망간의 양은 ppb 단위로 아래의 표 3에 기술된다.

**[표 3]**

	전해적으로 연마된 시편	발명에 따라 제조된 시편
크롬	35196	26
철	122516	70
니켈	17018	8
망간	3671	검출안됨

이들 결과는 도 7의 막대차트로 도시된다.

이 시험들은 다양한 적용분야에서 오스테나이트계 스테인레스강이나 니켈함금강과 그러한 강이 접촉하는 용매 사이에서 상당히 효과적인 방어막을 제공한다는, 막을 형성하기 위한 본원발명의 유효성을 입증한다.

다양한 변형들이 본원발명의 기본적인 교사를 벗어나지 않고 상기 시스템에 대해 행해질 수 있다. 본원발명은 하나 이상의 특정 실시예와 관련하여 실질적으로 상세하게 설명되었더라도, 당해 기술분야에서 숙련된 기술을 가진 자들은 특허청구범위에 개시된 것과 같은 발명의 범위와 사상을 벗어나지 않고 변경 가능함을 인식할 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

오스트나이트계 스테인레스강 또는 니켈합금강으로부터 형성되며 표면에 자연적으로 형성된 산화막을 가진 컴포넌트의 표면에 산화코팅물을 형성하기 위한 방법에 있어서,

250~300℃ 온도로 제1기간 동안 제1압력에서 순환건조공기의 존재 하에 표면을 가열하고, 제1기간 동안의 온도보다 높은 온도로 제2기간 동안 제1 압력보다 높은 압력에서 정체건조공기의 존재 하에 표면을 가열하여, 표면에 자연적으로 형성된 산화막을 강화하는 단계; 및

높은 크롬 대 철의 비율을 가진 산화코팅물이 스테인레스강의 표면에 노출되도록, 강화된 산화코팅물의 외부부분을 산화 처리에 의해 제거하는 단계;

를 포함하는 산화코팅물 형성 방법.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 제1기간이 1시간인 산화코팅물 형성 방법.

##### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2기간 동안의 온도가 425℃인 산화코팅물 형성 방법.

##### 청구항 4.

삭제

##### 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2기간이 2시간인 산화코팅물 형성 방법.

##### 청구항 6.

삭제

##### 청구항 7.

제3항에 있어서, 제2기간이 2시간인 산화코팅물 형성 방법.

##### 청구항 8.

삭제

**청구항 9.**

제1항 또는 제7항에 있어서, 제2기간 동안의 압력이 1.5인치 수주인 산화코팅물 형성 방법

**청구항 10.**

제3항에 있어서, 제2기간 동안의 압력이 1.5인치 수주인 산화코팅물 형성 방법.

**청구항 11.**

제5항에 있어서, 제2기간 동안의 압력이 1.5인치 수주인 산화코팅물 형성 방법.

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

제1항 또는 제7항에 있어서, 산화처리는 표면을 10중량%의 인산용액에 침지시키는 것을 포함하는 산화코팅물 형성 방법.

**청구항 14.**

제3항에 있어서, 산화처리가 표면을 10중량%의 인산용액에 침지시키는 것을 포함하는 산화코팅물 형성 방법.

**청구항 15.**

삭제

**청구항 16.**

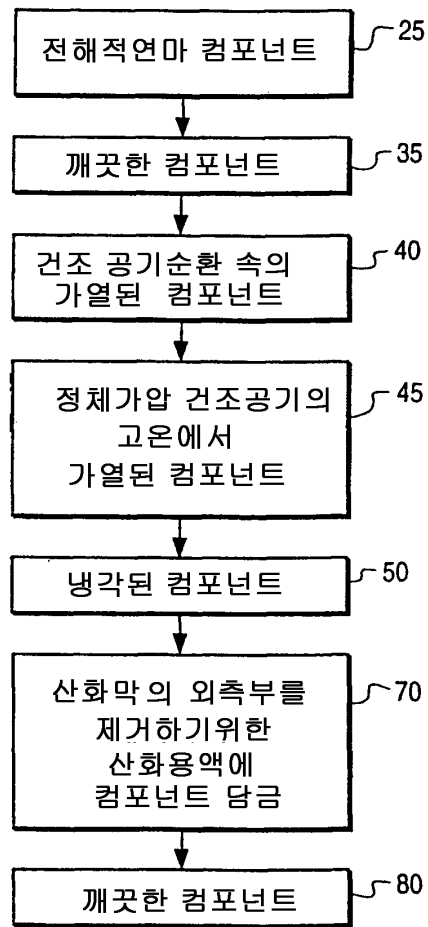
제9항에 있어서, 산화처리가 표면을 10중량%의 인산용액에 침지시키는 것을 포함하는 산화코팅물 형성 방법.

**청구항 17.**

제 1 항에 있어서, 제 1 시간 기간중의 온도가 300℃인 방법.

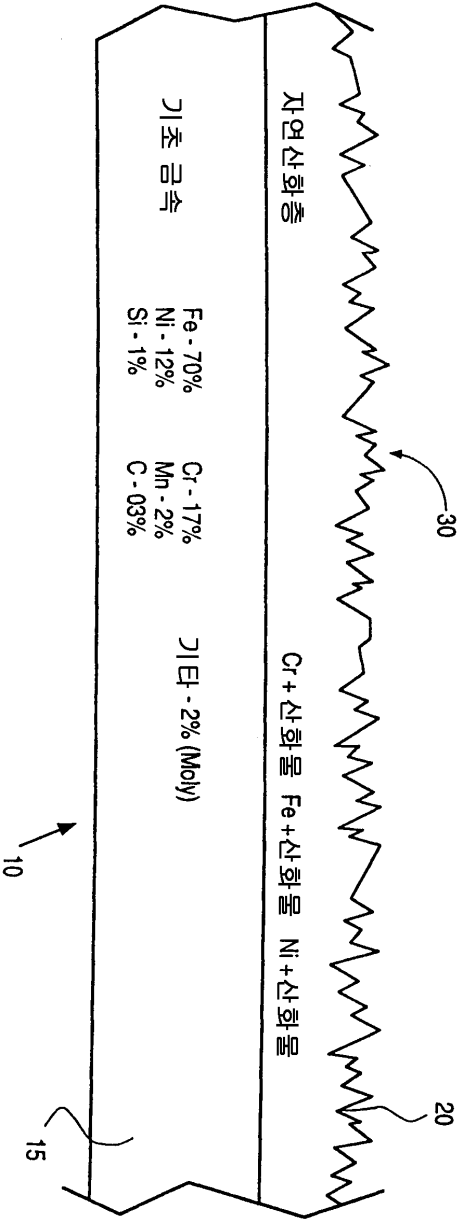
도면

도면1

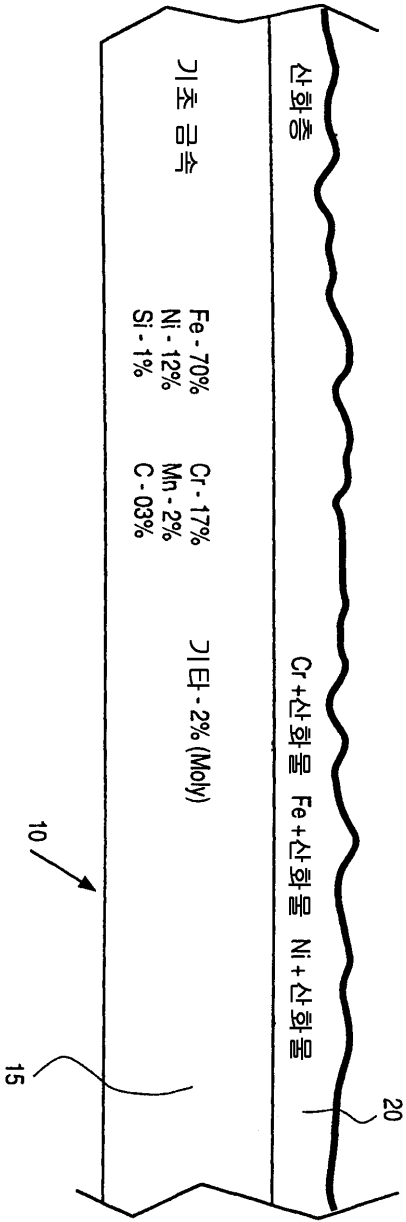




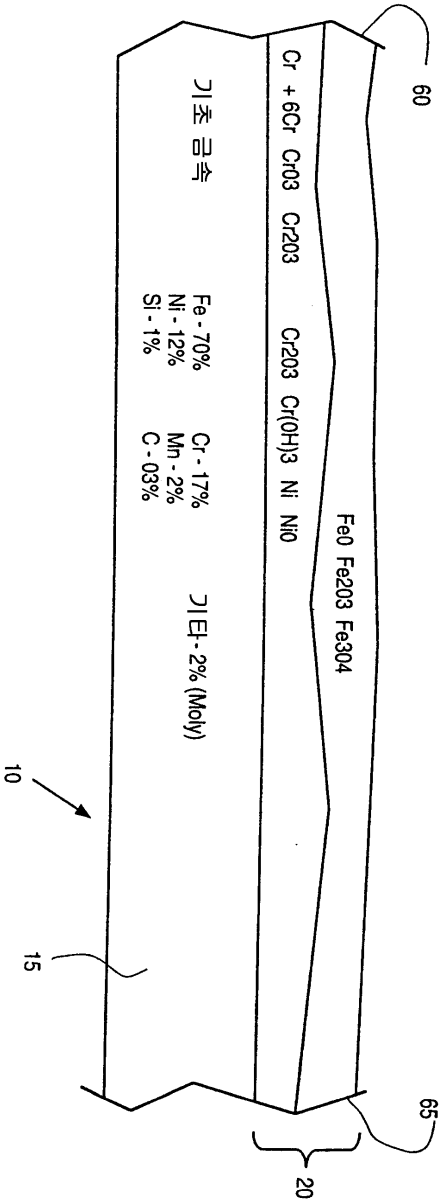
도면2



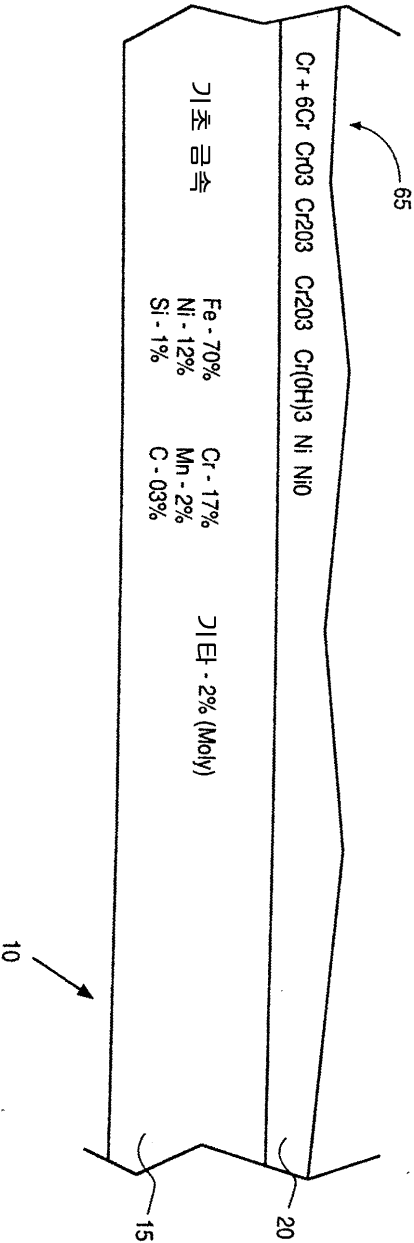
도면3



도면4

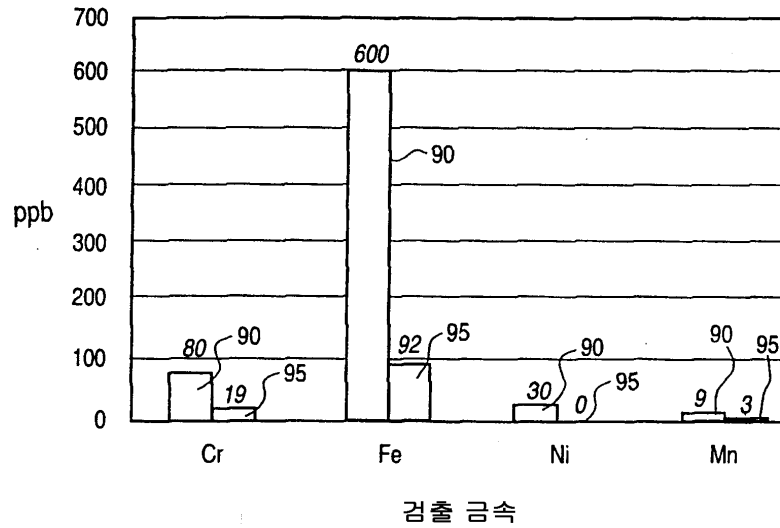


도면5



도면6

18 메그옴 디이온화수에서 검출 금속의 방출, 168시간, @ 80℃  
극초순수에서 검출금속의 방출



도면7

ACT935에서 방출금속의 검출, 168시간 @ 80℃  
ACT935에서 방출금속의 검출

