



〈연구논문〉

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol.53, No.5, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.5.249>

알루미늄 합금 소재의 옥살산 아노다이징 피막 물성 연구

정나겸^{1,2,*}, 박지현¹

¹영광YKMC 기술연구소, ²인하대학교 금속재료공정공학전공

A Study on the Properties of Anodic Oxide Films Formed on Al Alloys in Oxalic Acid

Nagyeom Jeong^{1,2,*} and Jihyun Park¹

¹R&D center, YKMC Inc., 161 Asan Valley Joong Aang-ro, Asan, Chungnam 31409, Korea

²Program in Metals and Materials Process Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received 12 October, 2020 ; revised 26 October, 2020 ; accepted 28 October, 2020)

Abstract

As the size of manufacturing equipment for LCD and OLED displays increases, replacement of existing heavy stainless steel components with light metals, such as aluminum alloys, is being more important in semiconducting and display manufacturing industries. To use aluminum alloys for components in semiconducting and display industries, it is important to develop a new anodization method for improved performance of anodic oxide films than conventional anodization method based on sulfuric acid. In this work, optimum applied current density and the best sealing methods for anodic oxide films in 3% oxalic acid were explored. Experimental results showed 2.5 A/dm² is the best applied current density for improved hardness and dielectric breakdown voltage. Sealing of the anodic oxide films further improved their hardness, dielectric breakdown voltage and resistance to HCl, by which application of anodic oxide films become applicable for components in semiconducting and display industries.

Keywords : Aluminum, Oxalic acid anodizing, Hardness, Dielectric breakdown, Acid resistance

1. 서 론

알루미늄 합금은 자동차, 항공, 건축, 선박, 전자 부품, 생활용품 등 산업적으로 다양한 분야에 사용되고 있는 금속 중의 하나이며, 낮은 밀도를 가지는 경량화 소재라는 점과 형상 가공이 쉽다는 이점이 있어 철강 제품의 대체 물질로 주목받고 있다[1-6].

알루미늄은 대기 환경에 노출되는 경우 부식이 발생하므로, 이를 방지하기 위하여 알루미늄 표면

에 산화알루미늄(Al₂O₃) 피막을 생성시키는 ‘양극산화(Anodizing)’라는 표면처리를 실시하여 사용한다[6-7]. 산화 피막은 단단하고, 내식성, 내마모성이 우수하여 양극산화 처리된 알루미늄은 자동차 부품, 항공기 부품 및 반도체 장비부품, 디스플레이 장비 부품 등에도 사용이 지속적으로 증가하고 있다[1,6-8].

반도체 장비는 고집적화로 고품질 특성을 요구하고 있으며, 디스플레이 장비 또한 LCD, OLED 크기가 점차 대형화를 이루면서, 디스플레이 CVD 공정에 사용되는 부품인 챔버의 크기가 4300mm*3600mm 까지 증가되면서 장비 무게도 함께 증가되어, 장비 무게 감소를 위한 경량화의 필요성이 대두되고 있다. 따라서 기존에 사용되던 스테인레스강 소재보

*Corresponding Author: Nagyeom Jeong

R&D center, YKMC Inc

Tel: +82-41-580-9521; Fax: +82-41-629-3915

E-mail: jng3925@ykmc.kr

다 60% 이상 가벼운 경량금속이며, 표면처리 방법에 따라 고품질의 표면처리가 가능한 알루미늄 소재로 대체하기 위한 연구가 활발히 연구되고 있다.

감광액 도포, 현상, 식각, 증착, 세정 등의 공정이 반복적으로 이루어지는 반도체 공정은 챔버의 사용 용도에 따라 이송수단으로 사용되는 챔버 등은 고경도를 요구하고 있으며, 식각, 증착 등의 용도로 사용되는 프로세스 챔버는 내전압, 내산성 등의 특성이 특히 요구되고 있다. 디스플레이 제조공정에 사용되는 챔버의 경우도 반도체용 챔버와 동일한 특성이 요구된다.

양극산화는 알루미늄 및 알루미늄 합금 부품을 전해액에서 양극으로 하고 통전하면 양극에 발생하는 산소에 의해서 알루미늄이 산화되어 알루미늄 표면에 산화알루미늄 피막이 형성되는데, 이 피막은 경도, 내식성, 내마모성, 내전압, 내화학성 등이 향상된다. 산화 피막의 특성은 알루미늄 합금 재질과 더불어, 전해액의 종류, 농도, 온도, 전압, 전처리, 후처리 등의 처리 조건에 따라 특성의 차이를 나타낸다. 전해액으로는 크롬산, 황산, 인산, 옥살산 및 2가지 이상의 혼합액 등을 사용할 수 있는데, 크롬산은 유해 물질로 분류되고, 인산은 폐수처리 문제로 사용 빈도가 낮으며, 황산법은 유지비가 적게 들고, 착색이 용이하여, 전세계적으로 알루미늄 양극산화 방법으로 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 반도체 및 디스플레이 제조공정에서 요구하는 고경도 및 내산성 특성에는 미치지 못하고 있는데 비하여, 옥살산법은 황산법보다 경도, 내전압, 내식성, 내산성, 내마모성이 뛰어나 고특성을 요하는 분야에 적용이 가능하다[6-13].

따라서, 본 연구에서는 옥살산 전해액을 이용하여, 반도체 및 디스플레이 장비 부품으로 활용가능한 고품질의 양극산화 표면처리 기술을 연구하고자 하며, 양극산화 피막층의 특성 향상을 위해, 알루미늄 재질, 전해액 농도, 전해액 온도, 후처리 조건에 변화를 주어 양극산화 피막층을 형성하였으며, 형성된 피막층의 특성은 경도, 내전압, 내산성 특성을

분석하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 샘플 준비

실험에서 사용된 알루미늄합금 시편은 그림1과 같이 Al5052와 Al6061 소재를 100mm x 100mm x 5mm의 크기로 제작, 가공 후 Al 6063 와이어를 사용하여 래킹하였다.

2.2 전처리 및 양극산화처리

양극산화 공정에서 전처리 공정은 양호한 산화피막을 얻기 위한 중요한 공정이다. 전처리 공정이 적절히 수행되지 않으면, 원소재와 산화피막 층과의 밀착력이 저하하여, 표면에 얼룩 및 부식이 발생될 수 있다.

본 연구에서는 양극산화가 적용되는 소재에 포함된 합금원소의 특성에 맞게 탈지, 에칭, 중화처리(스머트제거) 공정의 농도와 온도, 시간을 변수로 하여 최적의 공정조건을 확립하여 전처리 공정을 수행하였으며, 양극산화를 포함한 전체공정은 그림 2와 같이 진행하였다.

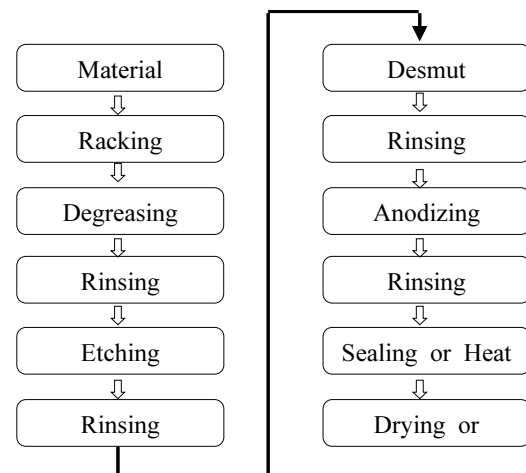


Fig. 2. Process chart of aluminum anodizing.



Fig. 1. Photographs of Al5052 and Al6061-T6 aluminum plate and racking used for anodizing.

Al5052 소재의 전류밀도에 따른 전해시간의 변화를 나타내는 것으로, 1.5 A/dm²에서는 30 μ m의 피막두께를 형성하기까지 3900초의 전해시간이 필요했으나, 3 A/dm²에서는 2100초에 동일한 피막두께를 형성하였으며, (b)의 Al6061-T6 소재도 30 μ m의 피막두께를 형성하기까지 1.5 A/dm²에서는 4400초의 전해시간이 필요했으나, 3 A/dm²에서는 2300초에 동일한 피막두께가 형성되었다. 전류밀도에 따른 전해시간 및 품질 특성을 표 1에 비교하였다.

2.3 후처리

양극산화를 진행한 시편의 후처리로는 내전압과 내산성을 향상시키기 위한 봉공처리와 경도 값을 향상시키기 위한 열처리를 적용하였다[12-15]. 먼저, 봉공 처리는 비등수 봉공으로서 초순수 봉공 및 초순수와 본 회사에서 개발한 첨가제가 포함된 혼합액을 사용하여 양극산화된 시편을 90~95 °C로 가열한 처리액에서 30분 동안 침지하여 실시하였으며, 고경도 특성을 얻기 위한 후처리 방법으로 봉공 처리 없이 열처리를 적용하였다. 열처리 방법은 양극산화 된 시편을 350 °C로 설정한 오븐에 넣고, 오븐이 350 °C에 도달한 시점에서부터 1시간 동안 열처리를 실시한 후, 서냉시켰다.

2.4 특성 분석

후처리까지 진행한 알루미늄 합금 샘플은 표 2에서와 같은 측정 방법으로 산화 피막 두께, 경도, 내전압, 내산성을 측정하여 특성을 분석하였다. 피막 두께는 eddy current 형식의 피막 두께 측정기를, 경도는 비커스 경도계를 사용하여 0.1kg.f 하중에서 측정하였고, 내전압의 경우 BDV tester를 통하여 2mA 조건으로 전압을 상승시켜 breakdown voltage를 측정하였으며, 내산성은 내경 20mm의 아크릴 파이프를 시편 표면에 부착 후 5%, 35% HCl 용액을 사용하여 bubble이 발생하는 시간을 측정하였으며, 5%는 최대 8시간까지, 35%는 최대 3시간까지 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

양극산화 피막의 후처리 방법에 따라 형성된 알루미늄 합금의 이미지는 그림 6과 같다.

열처리를 진행한 시편은 처리 전보다 색상이 진하게 변하였으나, 봉공처리 유무에 대한 색상 변화는 육안으로는 크게 차이가 없었으며, 손으로 만졌을 때 봉공처리를 하지 않은 시편은 봉공처리를 진행한 시편보다 끈적임을 촉감으로 느낄 수 있었다. 후처리 후의 피막두께는 측정 결과 처리 전과 차이

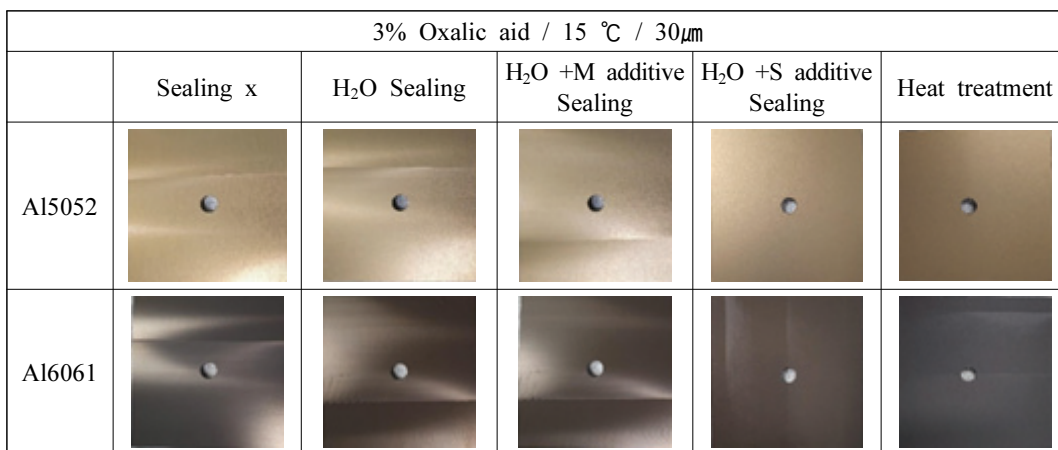


Fig. 6. Images of anodized Al5052 and Al6061 samples with different post-treatments.

Table 2. Experimental measurement methods of anodizing film properties.

	Measurement	Unit.	Measurement	critierion
Thickness	Eddy current	μ m	5 points	30 \pm 2 μ m
Hardness	Vickers hardness tester	HV	3 points	0.1kg.f
Dielectric breakdown	BDV tester	V	3 points	Increment by 2mA
Acid resistance	5% HCl bubble test	min	1 point	Max 8hrs
	35% HCl bubble test	min	1 point	Max 3hrs

가 없었으며, 전류밀도에 따른 산화피막의 특성을 경도, 내전압, 내산성 등을 비교하여 측정한 결과, 전류밀도 2 A/dm² 또는 2.5 A/dm²에서 경도와 내전압이 가장 좋은 산화 피막을 얻을 수 있었는데, 본 연구에서는 그림 5와 같이 전류밀도의 증가에 따라 전해시간이 감소하므로, 생산성 향상을 위해 전해시간이 단축되는 2.5 A/dm²의 전해조건을 선택하여 양극산화를 진행한 후 후처리를 하였다.

알루미늄 합금중 반도체 및 디스플레이 장비 부품으로 많이 사용되고 있는 Al5052 소재와, Al 6061 열처리 소재는 그림 7~10과 같이 원소재는 비커스 경도로 각각 65~75 Hv, 110~115 Hv의 경도 값을 갖는 무른 금속의 특성을 가지고 있으나, 알루미늄 소재에 양극산화를 하여 산화피막 층을 형성하면 경도 값이 Al5052는 410 Hv, Al6061은 350 Hv 이상으로 원소재에서 6배~3배 이상 경도 값이 상승하며, 봉공처리 공정까지 진행했을 때는 Al5052는

466 Hv, Al6061은 385 Hv로 향상되며, 후처리 공정으로 열처리를 진행하게 되면 Al5052는 600 Hv, Al6061은 520 Hv 이상의 고경도의 특성을 나타낸다. 이와 같이 알루미늄 합금에 양극산화 표면처리 기술을 적용하면, 그림 11의 스테인레스 강의 경도보다 높게 경도를 향상시킬 수 있어, 스테인레스강의 대체 소재로서 경량화를 위한 소재로 충분히 활용이 될 수 있음을 확인하였다.

반도체 및 디스플레이 장비의 부품으로 사용되기 위해서는 고경도 특성도 중요하지만, 식각과 증착이 이루어지는 공정에 사용되는 프로세스 챔버는, 플라즈마 가스 및 세정에 견딜수 있는 내산성과 전기적 특성이 매우 중요하다. 반도체 및 디스플레이 장비의 부품인 프로세스 챔버에 요구되는 전기적 특성으로는 내전압 2000 V이상, 내산성 HCl bubble test에서 2시간 이상을 요구하고 있다.

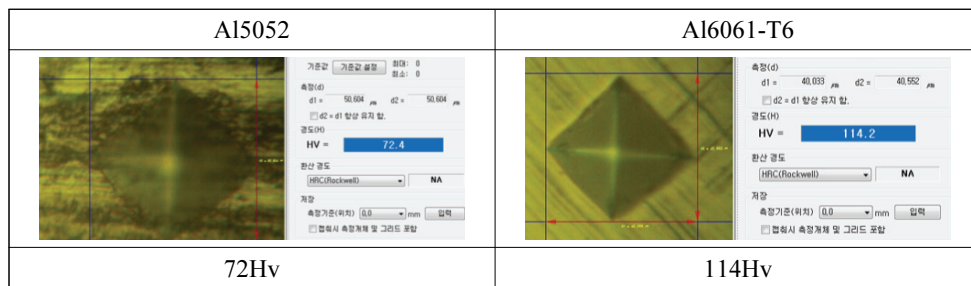


Fig. 7. Vickers hardness of Al5052 and Al6061-T6 material.

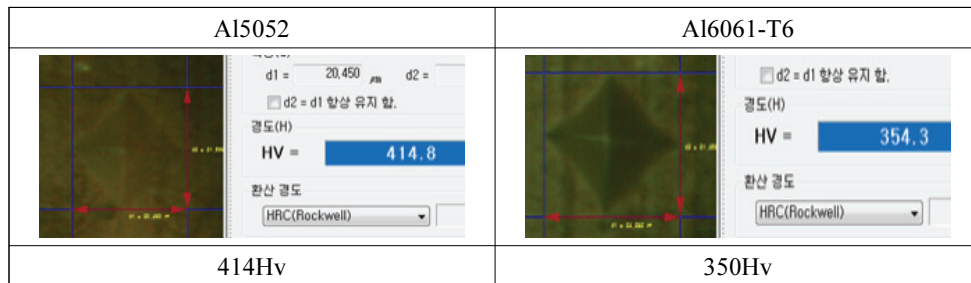


Fig. 8. Vickers hardness measurement of 30µm anodizing films on Al5052 and Al6061-T6.

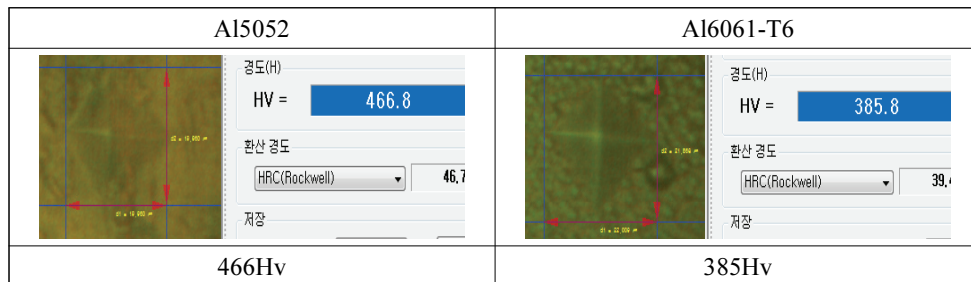


Fig. 9. Vickers hardness of 30µm thick anodizing films on Al5052 and Al6061 after sealing treatment.

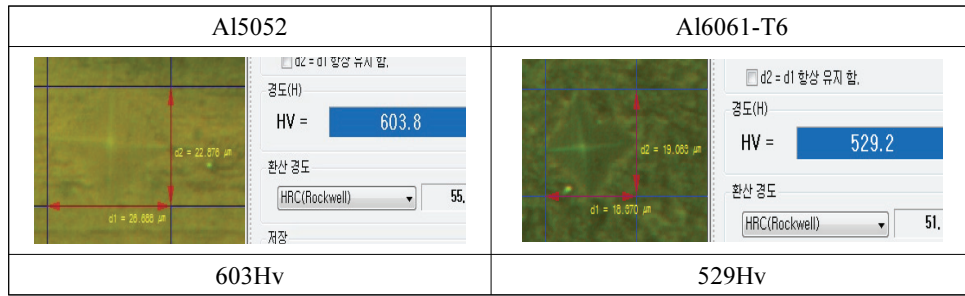


Fig. 10. Vickers hardness of 30 μ m thick anodizing films on Al5052 and Al6061 after heat-treatment.

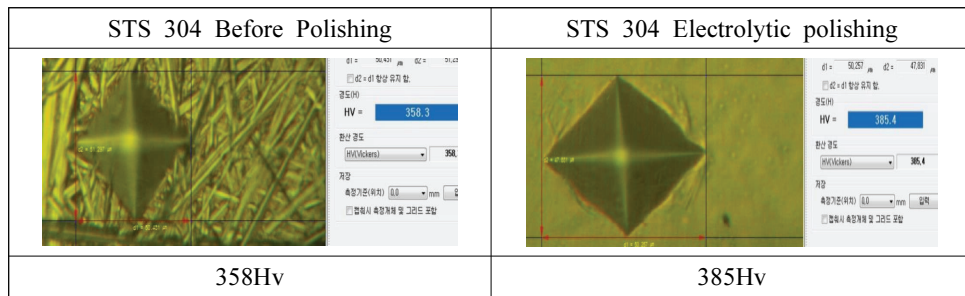


Fig. 11. Vickers hardness of stainless steel 304 material.

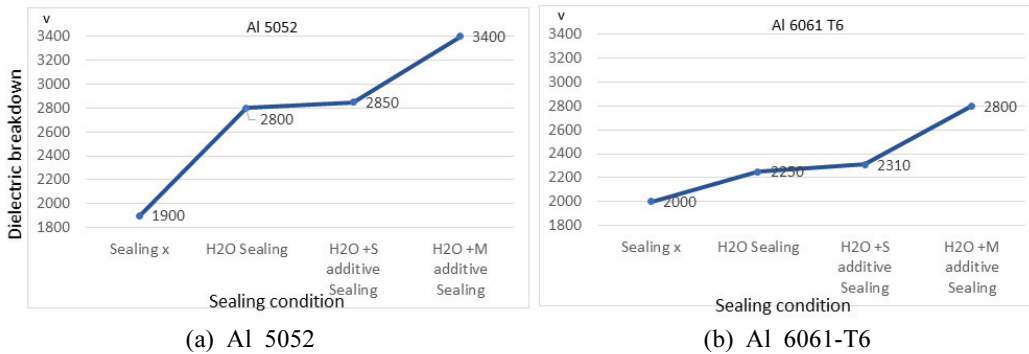


Fig. 12. Changes in dielectric breakdown voltage with different sealing treatment conditions.

그림 12의 (a)에서와 같이, Al 5052소재에 양극산화를 진행하여 30 μ m의 산화피막 두께를 형성하면 약 1900 V의 내전압이 형성되지만, 봉공처리 방법에 따라 3400V까지 내전압을 향상시킬 수 있으며, (b)의 Al 6061-T6소재도 양극산화를 진행하여 30 μ m의 산화피막 두께를 형성하면 약 2000 V의 내전압이 형성되지만, 봉공처리 방법에 따라 2800 V 이상으로 내전압을 향상시킬 수 있다. 그림 12를 통해 합금 소재에 내전압 특성 변화를 확인할 수 있는데, 봉공처리 없이 양극산화만 시행한 시편에서는 열처리 소재인 Al6061소재의 내전압 특성이 좋았으나, 봉공처리 후에는 비열처리 소재인 Al5052 시편의 내전압 특성이 더 양호하였다.

반도체 공정의 웨이퍼 및 디스플레이 공정의 Glass에 절연막, 금속막 등을 증착하는 공정은 플라

즈마 가스를 활성화하여 target위에 증착하는 것으로, 사용되는 부품은 플라즈마 가스에 항상 노출되므로, 플라즈마 가스에 저항할 수 있는 내플라즈마 품질 특성이 필요하다. 그러나 내플라즈마성을 직접적으로 측정하기 위해서는, 시편을 실제로 플라즈마에 노출시켜서 내구성을 평가해야 하므로, 평가 및 측정이 쉽지 않아, 플라즈마 가스에 저항할 수 있는 특성을 간접적으로 확인할 수 있는 지표인 내산성 평가를 진행하였다. 측정 방법으로는 그림 13과 같이 측정하고자 하는 시험편에 직경 내경이 20mm이며, 높이가 60mm의 투명아크릴 튜브를 마스킹 테이프와 마스킹 본드를 이용하여 접착한 후, 접착한 아크릴 튜브에 50mm 높이로 5% HCl 용액 또는 35% HCl 용액을 채운후, bubble stream 이 일어나는 시간을 관찰하였다. 그림 14의 (a), (b)와 같

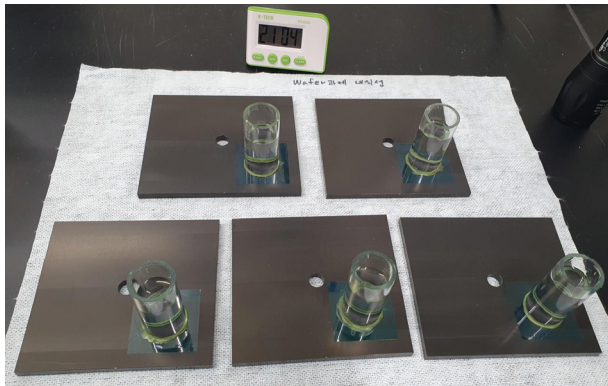


Fig. 13. HCl bubble stream test.

이 5% HCl bubble stream 시험을 실시한 결과, 봉공처리를 실시하지 않은 시편은 내산성이 5~8분으로 매우 짧았으나, 봉공처리 후에는 알루미늄 5052 소재와 알루미늄 6061 소재 모두 요구하는 내산성을 만족하였으며, 첨가제를 사용한 봉공처리 방법에서

는 5% HCl bubble stream에서는 8시간 이상, 35% HCl bubble stream에서는 3시간 이상을 나타내어 매우 양호하였다. 실제적인 내산성은 제시한 시간보다 더 양호할 것으로 판단되나, 본사 고객인 반도체 및 디스플레이 장비 제작사에서 요구하는 조건은 5% HCl 에서 2시간 이상으로, 요구조건 이상으로 만족하였다.

합금소재 및 봉공처리 조건에 따른 품질측정 결과를 표3, 표 4에 종합적으로 정리하였다.

4. 결론

본 연구에서는 3% 옥살산 전해액에서 형성된 양극산화 피막의 고품질화를 위하여 최적인 인가전류 밀도 및 봉공처리 기술을 개발하는데 목적을 두고 있다. 연구결과 15℃, 3% 옥살산 전해액에서 정전류 양극산화법으로 형성된 산화피막은 2.5A/dm²의

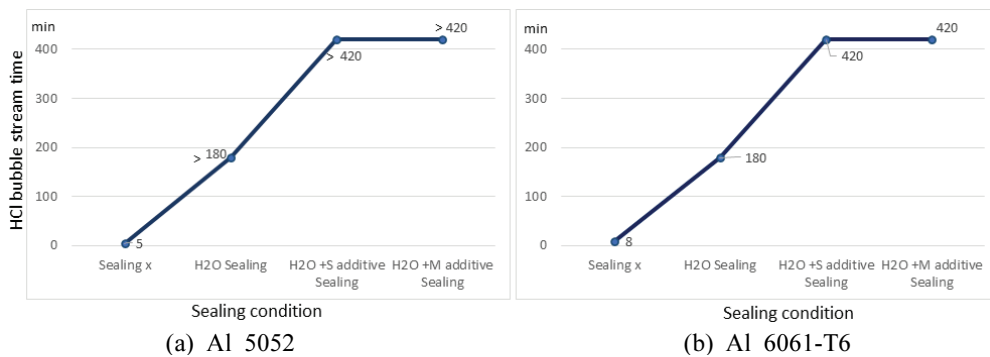


Fig. 14. Changes in 5% HCl resistance with different sealing treatment conditions.

Table 3. Comparison of properties of anodizing films for Al5052 according to post-treatment conditions.

	Sealing x	H ₂ O Sealing	H ₂ O +S additive Sealing	H ₂ O +M additive Sealing
Thickness(μm)	30±0.3	30±0.3	30±0.4	30±0.3
Hardness (Hv)	410±10	430±10	430±10	480±10
Dielectric breakdown (V)	1900±10	2800±10	2850±10	3400±10
5%HCl bubble test (min)	5	>180	>420	>420
35% HCl bubble test (min)			>180	>180

Table 4. Comparison of properties of anodizing films for Al6061-T6 according to post-treatment conditions.

	Sealing x	H ₂ O Sealing	H ₂ O +S additive Sealing	H ₂ O +M additive Sealing
Thickness(μm)	29±0.6	30±0.4	31±0.5	30±0.9
Hardness (Hv)	350±10	360±10	360±5	390±10
Dielectric breakdown (V)	2000±15	2250±15	2310±15	2800±15
5%HCl bubble test (min)	8	>180	>420	>420
35% HCl bubble test (min)			>180	>180

인가전류밀도에서 가장 우수한 내식성, 내전압 및 경도를 나타내었다. 양극산화 처리 후 봉공처리 방법에 따른 피막의 물성 변화를 연구한 결과, 봉공처리 방법에 따라 450 Hv 이상의 고경도가 가능하였고, 후열처리를 적용하면 600 Hv 이상의 초 고경도를 얻을 수 있었다. 또한 첨가제가 함유된 봉공처리를 통하여 3,400 V 이상의 내전압과 35% HCl에서 3시간 이상의 내산성을 확보하였다. 이러한 고품질의 양극산화 피막은 반도체, 디스플레이 산업분야에서 사용되고 있는 부품에 적용이 가능한 수준으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 산업통상자원부의 우수기술연구센터(ATC) 사업 지원에 의한 연구[101306]이다.

References

- [1] 정용수, 박영희, 장관섭, 문성모, 최진섭, 정윤미, 실용표면처리기술시리즈 제5권 양극산화, 화신문화(주), (2014).
- [2] C. Park, S. Moon, I. Cheong, D. Yun, Effect of AC Current Density on the PEO Film Formation of Al6061 Alloy, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 52 (2019) 138-144.
- [3] M. Ardelean, S. Lascau, E. Ardelean, A. Josan, Surface treatments for aluminium alloys, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 294 (2018) 012042.
- [4] S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby, The surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, 5th Ed., Finishing Publications Ltd., (1987).
- [5] Y. Tak, J. Kang, J. Choi, Electrochemical Properties of Metal Aluminium and Its Application, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 17 (2006) 335-342.
- [6] 염희택, 이주성, 개정 도금.표면처리, 문운당 (2009) 311-335.
- [7] S. Moon, Anodic Oxidation Treatment Methods of Metals, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 51 (2018) 1-10.
- [8] W. Lee, S. Park, Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7487-7556.
- [9] H. Ji, C. Jeong, Study on Corrosion and Oxide Growth Behavior of Anodized Aluminum 5052 Alloy, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 51 (2018) 372-380.
- [10] S. M. JUNAID ZAIDI, M. Z. BUTT, Influence of Anodization Temperature on The Structural Features of First-Step Anodized Nanoporous Alumina and of Commercial Aluminum Substrate, *Dig. J. Nanomater. Bios.* 12 (2017) 1175-1186.
- [11] Y. C. CHOI, J. Y. HYEON, S. D. BU, Effects of Anodizing Voltages and Corresponding Current Densities on Self-ordering Process of Nanopores in Porous Anodic Aluminas Anodized in Oxalic and Sulfuric Acids, *J. Korean Phys. Soc.* 55 (2009) 835-840.
- [12] V. Lopez, E. Otero, A. Bautista, J. A. Gonzalez, Sealing of Anodic Films Obtained in Oxalic Acid Baths, *Suf. Coat. Technol.* 124 (2000) 76-84.
- [13] S. Kang, D. Lee, Study on Improvement of Corrosion Resistance and Wear Resistance by Anodizing and Sealing Treatment with Nano-diamond Powder on Aluminum, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 47 (2014) 121-127.
- [14] S. ONO, M. OKURA, H. ASOH, Sealing Mechanism of Anodic Porous Oxide Films Formed on Aluminum in Lithium Hydroxide Solution, *Proceeding of the 12th international conference on aluminium alloys*, (2010) 1463-1468.
- [15] J. Lee, Y. Kim, H. Jang, U. Jung, W. Chung, Cr₂O₃ Sealing of Anodized Aluminium Alloy by Heat Treatment, *Physics Engineering* 10 (2011) 2803-2808.