304스테인리스강 스크린의 광 반사율 감소를 위한 착색 처리에 관한 연구

김기호*

충북대학교 신소재공학과

A Study on the Coloring of 304 Stainless Steel Screen for Reducing Light Reflectivity

Kiho Kim*

Department of New Materials Eng., Chungbuk National University, Cheungju 361-763, Korea

(Received July 5, 2010 ; revised August 26, 2010 ; accepted August 30, 2010)

Abstract

The colored films formed on 304 stainless steel plates by immersion treatment and electrochemical one in a solution containing sulphuric acids and chromic acids were studied by SEM, AES, and spectrophotometer. The thicknesses of the films by 20 minutes treatment were about 200 nm and it became thinner as the treatment times were increased. The surface texture showed a tortuous network of interlinking pathways. The color of the 304 steel surface changed from metallic white to gray, black, red, yellow-green, and green-blue, gradually, by the treatment time was increased. The reflectivity measured by UV-VIS-NIR spectrophotometer was reduced from max. 38% of basis metal to min. 3.5% of colored surface.

Keywords: Colored film, 304 stainless steel, Chromic - sulfuric acids, AES, Spectrophotometer, Color, Reflectivity

1. 서 론

많은 종류의 전기 전자 제품들은 내부 구조의 단순화 및 소형화를 위하여 인쇄회로 기판을 다수 사용하고 있다. 이러한 인쇄회로기판의 제작 과정에서는 회로를 구성하기 위하여 스크린 인쇄를 하며 대형 디스플레이 장치나 대형 태양전지 등의 제작에도 대형 스크린을 사용하여 만들어지는 인쇄회로기판 제품이 사용된다. 대형 스크린을 만들기 위한 재료는 강도가 좋아야 하기 때문에 스테인리스강제의 조밀한 망(스크린)이 사용된다. 한편 회로를 구성하기 위한 과정은 스크린에 감광제를 도포하고 노광시켜서 감광 여부에 따른 현상 과정으로 이루어진다. 이러한 노광 과정에서 스테인리스강은 빛을 반사하는 금속이므로 노광의 정밀도에 나쁜 영

향을 미칠 수 있으며, 따라서 이러한 영향을 최소화할 필요가 있다. 그 방법으로 생각할 수 있는 것이 스테인리스강 표면을 착색 처리하여 광 반사율이 낮은 상태로 변화시켜 주는 것이다.

일반적으로 스크린인쇄용으로 사용되고 있는 금속 망은 AISI 304 스테인리스강제로서 그 주성분은 Fe, Cr, Ni, Mn 등으로 되어 있다. 304 스테인리스강의 착색 처리에 관한 연구로서 Kituti 등¹⁾은 전해처리에 의한 304 스테인리스강의 착색 처리 표면의 조성과 구조에 대한 연구 결과를 발표하였으며, Furneaux 등²⁾은 가열 황산/크롬산 용액 중에서 착색 처리된 스테인리스강의 처리 조건에 따른 피막 구조에 대하여 연구 발표하였다. 또한 Stefanov 등³⁾은 스테인리스강의 크롬산화물 피막의 구조에 대한 XPS 및 SEM 연구 결과에서 피막이 내부 Cr₂O₃층과 외부의 얇은 크롬 수산화물[Cr(OH)₃ or CrOOH]의 이중 구조를 이루고 있으며 약 30~150 nm

*Corresponding author. E-mail : kimkh@cbnu.ac.kr

크기의 Cr_2O_3 결정립이 약 50 nm의 두께를 갖는다고 하였다. 304 스테인리스강의 가시광선 반사율은 약 40%로 알려져 있고, 표면의 산화피막의 존재로 30%로 감소되는 것으로 알려져 있으며⁴⁾, 착색 처리에 의하여 광 반사율은 더욱 감소할 것으로 예상된다.

이와 같은 스테인리스강의 착색 처리에 관한 많은 학자들의 연구 보고에도 불구하고 착색 처리된 표면 피막의 색깔과 광 반사율에 관련된 연구 결과는 찾아보기 힘들었다. 따라서 본 논문에서는 304 스테인리스강의 착색 과정에서 강 표면이 어떠한 형태로 변화되며, 그 색상과 광 반사율 등의 특성이 어떻게 관계되는가를 밝히는 것을 내용으로 하였다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

본 실험에 사용된 시편은 국내 P사 제품의 304 스테인리스강판이며, 그 조성(wt.%)은 AISI 규격에 따라 17.7 Cr, 7.4 Ni, 1.2 Mn, 0.4 Si, 0.01> S, 0.07> C, 나머지 Fe로 되어 있으며, 여기서는 판재로서 50×60 mm 크기로 절단하여 사용하였다. 시편을 알칼리 용액에서 세정하여 오물을 제거하고 수돗물과 증류수로 세척한다. 표면의 착색 처리를 위하여 가열한 2.5 mol/l CrO_3 와 5 mol/l H_2SO_4 혼합 용액에 담그어 시행하되, 온도 및 시간을 달리하여 처리하였다. 한편, 전해에 따른 영향을 알아보기 위하여 동일 용액에서 시편을 양극으로 하고, 스테인리스 강판을 음극으로 하여 전해 시간을 달리해 가면서 양극의 부동태화에 의한 착색처리를 하여 각 처리조건의 영향을 조사하였다. 처리 후에는 수돗물과 증류수 세정을 하고 건조시킨 후 종이 티슈로 포장하여 보관하였다.

2.2. 광 반사율 측정

착색 처리된 시편의 표면 상태를 알아보기 위하여 일본 ULVAC-PHI사의 PHI 700 모델로 SEM에 의한 표면 사진을 촬영하였으며, AES(Auger Electron Spectroscopy) 깊이 분석을 하였다. 가시광선 영역의 파장대별 반사율 측정에는 일본 KONICA MINOLTA사의 모델 CM-3600d spectrophotometer를 사용하였다. 한편 가시광선 범위를 초과하는 자외선 및 적외선 파장 범위를 아우르는 광 반사율 측정 장비는 호주 Varian사의 모델 Cary500로 UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하였으며, 이 측정은 스크린 제작에서의 감광 과정이 형광등의 자

외선 영역을 주로 이용하기 때문이다. 이 방법은 반사표준물을 이용하여 반사율을 보정하고 측정하고자 하는 시료를 장착하여 측정하는 방식을 이용하며, 조명용 반사판에서는 측정된 파장에 시감곡선에 따른 시감계수(눈으로 느끼는 빛의 양에 대한 파장에 따른 가중치)를 곱하여 계산한다.

3. 결과 및 고찰

304 스테인리스강의 황산-크롬산 혼합 용액 중에서의 침지 착색 처리로서 나타난 표면 변화 상태의 SEM 촬영한 결과를 그림 1에서 볼 수 있다. 90°C에서 처리한 경우 초기 10분까지는 (a)와 같이 원래의 금속판 표면의 가공된 줄무늬 상태가 보였으나 20분 처리에서 (b)와 같이 입계가 완전히 들어나는 입계 용해 양상을 나타내었다. 30분 그리고 60분 처리에서는 (c), (d)와 같이 입계의 용해가 더욱 진행되어 있고 입내에서도 용해가 진행되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 입계는 입내보다 불순물 함유량이 높고, 결정결합이 모여 있는 장소가 되므로 자유에너지가 높아 용해가 빨리 진행되는 것으로 알려져 있으며, 본 실험 결과에서도 이러한 현상을 확인할 수 있었다.

Fig. 1. Photographs of the surface treated samples. (a) 10 min., (b) 20 min., (c) 30 min., (d) 60 min., treated at 90°C solution, and (e) 20 min., (f) 30 min., treated at 120°C solution.

동일한 용액에서 표면 용해에 미치는 온도의 영향을 보기 위하여 120°C로 가열하여 처리한 결과를 그림 1에 같이 나타내었다. 이때 약 20분 처리에서도 (e)와 같이 결정 입자 표면이 군데군데 파인 입내 용해 현상을 나타내고 있으며, 90°C 처리 때보다 표면 전체의 용해가 심하게 일어남을 알 수 있으며 30분 처리에서는 (f)와 같이 훨씬 심하게 입내 용해가 일어난 상태를 보여준다.

Fig. 2. Photographs of the electrochemically surface treated samples. (a) 5 min., (b) 10 min. treated at 85°C solution. '⊕' in the photos means the position for AES analysis.

304 스테인리스강 시편을 양극으로 하는 전해 착색 처리는 황산 크롬산 전해액과 스테인리스강판 음극을 사용하여 85°C에서 0.06 A/dm², 전압 1~1.3 V의 조건으로 처리하였으며 그 결과 표면 사진을 그림 2에 나타내었다. 전해 착색 처리 방법의 특징으로는 앞에서의 침지 처리 때 보다 빠른 시간에 입계뿐만 아니라 입내에서도 용해가 진행됨을 알 수 있었다. 사진에서 유사한 표면 상태를 얻는데 침지 착색 처리에서는 90°C에서 60분, 120°C에서는 20분이 소요되었으나, 전해 처리에서는 10분 정도만 소요됨을 알 수 있다. 전해 처리에서의 소지 금속에 대한 용해가 심한 것은 화학에너지보다 전압 인가에 의한 Faraday 상수의 배수($dG = -nEF$) 만큼의 자유에너지 증가로 시료 표면 전체에서 용해가 용이하게 진행되기 때문이며 이것은 전해 처리 방법으로 처리 시간을 단축할 수 있음을 의미한다.

착색 처리된 시편의 표면 상태를 알아보기 위한 AES(Auger Electron Spectroscopy) 깊이 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 90°C에서의 착색 처리로 생성된 산화피막의 두께는 초기에 급격히 증가하다가 30분 처리로 약 220 nm를 나타내었으며 60분 처리에서 산화피막의 두께는 210 nm로 약간 감소됨을 알 수 있었다. 120°C 처리 및 전해 처리에서도 처리 시간이 길어질수록 피막 두께는 감소되었으며, 이것은 장시간의 처리로 입내 용해도 일어나 피막의 두께는 도리어 감소되므로 반사율을 최소화시키기 위한 적절한 착색 처리시간이 있음을 의미한다.

AES 깊이분석 결과에서 304 스테인리스강 소재의 Fe:Cr:Ni = 70:20:5의 원자 비율을 이루고 있으나 표면에서는 Fe:Cr:Ni = 5:18:1 정도의 비율로 되어 있어 표면에는 주로 크롬산화물이 주성분이며 철산화물과 소량의 니켈산화물이 공존하는 복합산화물로 되어 있음을 알 수 있다. 또한 처리 시간이 길어질수록 Fe농도는 감소되어 가며 주로 크롬의 복합산화물로 되는 것을 알 수 있다. 이것은 김과 조가 반도체 공정 설비용으로 개발한 전해 연마된 316L강에 대한 연구⁵⁾에서 전해 연마된 표면의 Cr:Fe의 비율은 1.5:1 이상으로 Cr이 많은 것으로 나타났으며, 크롬산화물:철산화물의 비율도 3:1 이상으로 크롬산화물이 많은 것으로 나타났다고 주장한 내용과 일맥상통하는 결과이다. 또한 초기 316L강의 조성에서 고찰해 볼 때 전해 연마 과정에서 철은 양극 산화되어 전해액 중에 용해해 들어가지만 크롬은 잔류하거나 산화 피막으로 남아 있어 부동태 피막을 형성하기 때문인 것으로 판단된다는 위의 참고 문헌⁵⁾에서의 내용과도 일치하는 결과이다.

Lin 등⁶⁾에 의하면 304 스테인리스강 표면은 아래와 같은 반응에 의하여 생기는 복합금속산화물로 되었다고 주장하였다. 소재 금속이 황산 및 크롬산과 반응하여 철, 니켈, 크롬의 황화물 및 크롬산화물이 되며 이들이 합쳐져 복합 금속산화물이 되는 것을 의미하며 본 연구의 결과도 이러한 내용과 일치한다고 볼 수 있다.

AES 분석 결과에서 산소량이 영점이 되는 점이 표면의 산화피막이 종료되는 위치로 판단된다고 할 때 각 처리 조건에서 처리 시간에 따른 생성되는 피막의 두께 사이의 상관관계를 정리하여 표 1에 나타내었다.

표 1에서 90°C 침지처리로 생성된 피막의 두께는 20분까지는 190 nm로 급격히 증가하다가 그 후로는 200 nm 전후로 거의 일정한 값을 나타내었으며, 120°C 처리에서는 10분 처리에서 400 nm이었으나 30분 처리에서 200 nm로 도리어 감소하는 것을 알 수 있다. 전해처리에서도 5분 후 175 nm에서 10분 후 140 nm로 감소됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 철산화물이 산성 용액에 쉽게 용해되지만 복합 크롬산화물은 표면에 잔류한다는 앞에서의 설명과도

Fig. 3. Results of AES of the surface of samples. (a) 10 min., (b) 20 min., (c) 30 min., (d) 60 min. at 90°C and (e) 20 min. and (f) 30 min. at 120°C by the dipping treatment and (g) 5 min., (h) 10 min. by the electrochemical treatment.

Table 1. Change of film thickness with the treatment condition

Solution temperature (°C)	Dipping time or electrochemical oxidizing time (min.)	Film thickness (nm)
90	10	30
	20	190
	30	220
	60	210
120	20	400
	30	200
90	5 (electrochemical oxidizing)	175
	10 (electrochemical oxidizing)	140

일치하는 결과로서, 처리시간이 길어지면 피막은 도리어 감소되므로 광 반사율을 최소화하는 피막 두께를 얻는 조건으로 최적화되어야 할 것이다.

가시광선 영역의 반사율 측정에는 spectrophotometer를 사용하였으며, 착색 처리 조건에 따른 색감의 변화를 그림 4에 나타내었다. 90°C에서 처리시간에 차이를 둔 (a)에서 원래 시편의 반사율은 750 nm의 장파장영역에서는 약 50%의 반사율을 나타내었고, 350 nm의 단파장 영역에서는 약 30%의 반사율을 보여주고 있으나 10분과 20분의 처리에 의하여 장파장영역에서는 약 40%와 15%의 반사율 나타내었으며 단파장 영역에서는 약 15%와 8%의 반사율을 나타내었다. 또한 20분의 처리 시간까지는 시간이 길어짐에 따라서 반사율이 급격하게 감소됨을 보여주고 있지만 처리시간이 30, 40, 60분으로 길어지면 장파장 영역에서 반사율은 다시 증가하여 30~40%대를 나타내었으며, 단파장 영역에서는 3~8%의 반사율을 나타내었다.

육안 색깔로도 원래 시편은 전 파장 범위에 걸쳐 장파장 영역에서부터 단파장 영역으로 갈수록 거의 일정한 구배를 갖고 감소하는 금속광택의 흰색을 나타내었고, 10분 처리로 전 파장 범위에서 균일하게 반사율이 감소되어 약간 검은 색깔을 띄었으며, 20분 처리에서도 원래 시편 반사율의 약 25% 정도로서 단파장 영역으로 갈수록 일정한 구배를 갖고 감소하는 경향을 가지며 짙은 흑색을 나타내었다. 다시 말해서 가시광선의 전 파장 범위에 걸쳐서 반사율이 클 때는 금속광택의 백색을 나타내며, 반사율이 낮아지면 흑색으로 변화되는 것을 알 수 있다. 그러나 30분 처리로 적색과 녹색이 혼재된 색깔을 나타내었고 이것은 적색과 청색의 범위 파장에서 반사율이 큰 것에 기인하기 때문이라고 생각되며,

Fig. 4. Reflectivity curves of the colored 304 stainless steel in the visible wave length range. (a) 90°C, (b) 120°C, (c) electrochemical at 85°C treatment with various times (min.).

40분 처리로 주황색과 청색의 혼합에 의해 전체가 적색으로 변하였으며, 60분 처리에서는 적색과 청색의 혼합에 의하여 청록색으로 보이는 것으로 판단된다. 이러한 색깔 변화는 파장에 따라서 반사율이 크게 변하는 파형곡선을 나타내는 것과 관계가 있을 것이다.

120°C에서 처리시간에 차이를 둔 시편의 반사율 측정 결과인 (b)에서도 10분 처리로 이미 파장에 따라서 반사율이 크게 변하는 파형 곡선을 나타내었고 황록색에서 청록색으로 변하였다. 85°C에서 전체 처리 시간에 차이를 둔 시편의 반사율 측정 결과인 (c)에서는 5분 처리 때까지 단파장 영역으로 갈수록 반사율이 점진적 감소를 보이다가 10분 처리에서 약

간 파형 곡선을 나타내는 반사율을 나타내었다.

일본 금속표면처리편람⁷⁾에 의하면 스테인리스강의 착색 처리에서 처리 시간이 길어지면 흑색에서 적색으로 변화된다고 기록되어 있다. 그러나 본 연구에서의 결과에서 알 수 있듯이 착색 처리에 의하여 표면 색깔은 금속광택의 흰색에서 회색과 흑색 및 적색을 거쳐 황록색과 청록색으로 변화됨을 알 수 있었다. 원래 철 산화물은 산화 정도가 클수록 Fe_3O_4 의 흑색에서 Fe_2O_3 의 적색으로 변하며, 크롬 산화물은 CrO_3 의 6가에서는 적색이지만 Cr_2O_3 의 3가에서는 녹색을 띤다. 따라서 피막의 색깔은 이러한 물질들이 복합적으로 존재하여 발현되는 상태일 것으로 판단되며. 여기에 피막의 두께와 거칠기 등이 복합적으로 작용되는 것으로 사료된다.

앞에서 기술한대로 스크린 인쇄 원판 제조를 하기 위한 노광 및 현상 과정에서 사용하는 광선은 가시광선 영역에서도 파장이 짧은 형광등 광을 사용하므로, 304 스테인리스강의 광 반사율 저하를 위한 착색 처리에는 처리하기 전 약 40%대의 광 반사율에서 약 10분의 착색 처리로 급격하게 약 5% 이하의 광 반사율을 나타내는 전해에 의한 처리 방법이 제일 유리한 것으로 판단된다.

한편 UV-VIS-NIR Spectrophotometer로 측정한 가시광선을 벗어나는 파장대를 아우르는 광 반사율을 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 참고적으로 눈으로 빛을 가장 많이 느끼는 파장은 550 nm이며, 표의 수치도 이 파장을 중심으로 측정한 결과로서 앞의 그림 4에서의 550 nm에서의 반사율 측정 결과와 비교해 보면 오차 범위에서 동일한 결과를 나타냄을 알 수 있다. 오차를 일으키는 원인으로서는 표면의 거칠기나 얼룩이 많은 경우에는 장착한 위치에 따라 반사율에 차이가 발생하게 된다.

Table 2. Reflectivity of the colored 304 stainless steel measured by UV-VIS-NIR spectrophotometer

Samples		Reflectivity (%)
Treatment conditions	Time (min.)	
90°C	0	38.0
	10	25.0
	20	4.5
	30	8.5
	60	13.0
120°C	10	15.5
	20	14.7
	30	7.0
85°C, electrochemical	5	12.5
	10	4.5
	20	3.5

표 2에서 알 수 있는 것은 90°C에서 처리한 시편의 반사율은 처리시간 20분까지는 반사율이 급격하게 감소하다가 그 후 증가하는 경향을 나타내었으나, 120°C에서 처리한 시편 및 85°C에서 전해처리한 시편의 반사율은 처리 시간이 길어질수록 반사율이 점차적으로 감소되는 것으로 측정되었다. 이와 같이 일정한 경향을 나타내지 않는 것은 피막의 두께와 거칠기가 영향을 미치기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

스크린 인쇄에 사용되는 304 스테인리스강의 광 반사율 저하를 위하여 황산과 크롬산 혼합용액을 사용한 착색 처리에 관한 연구를 하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 원래 시편의 반사율은 750 nm의 장파장 영역에서는 약 50%, 350 nm의 단파장 영역에서는 약 30%의 반사율을 보여주고 있으나 90°C에서 10분과 20분의 처리에 의하여 장파장 영역에서는 약 40%와 15%의 반사율 나타내었으며 단파장 영역에서는 약 15%와 8%의 반사율을 나타내어 20분의 처리 시간까지는 시간이 길어짐에 따라서 반사율이 급격하게 감소됨을 나타내었다. 그러나 처리시간이 30, 40, 60분으로 길어지면 장파장 영역에서 반사율은 다시 증가하여 30~40%대를 나타내었으며, 단파장 영역에서는 3~8%의 반사율을 나타내었다.

착색 처리에 의하여 표면 색깔은 금속광택의 흰색에서 회색과 흑색 및 적색을 거쳐 황록색과 청록색으로 변화됨을 알 수 있었다. 이것은 표면에 Fe_3O_4 의 흑색, Fe_2O_3 의 적색, 잔류율이 높은 CrO_3 의 붉은색과 Cr_2O_3 의 녹색이 혼재 및 결합에 의해 생성되는 $\text{xCr}_2\text{O}_3\text{yCrO}_3$ 의 청록색 등의 영향이며, 여기에 피막의 두께와 거칠기에 따라서 변화되는 것으로 사료되었다.

스크린 인쇄 원판 제조를 하기 위한 노광 및 현상 과정에서 사용하는 광선은 가시광선 영역에서도 파장이 짧은 형광등 광을 사용하므로, 304 스테인리스강의 광 반사율 저하를 위한 착색 처리에는 처리하기 전 최대 38%의 광 반사율이 착색 처리로 급격하게 감소하여 최소 3.5% 이하의 광 반사율을 나타내는 전해에 의한 처리 방법이 제일 유리한 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 2009년도 충북대학교 학술연구재단의 연구비 지원으로 이루어 졌음을 밝힙니다.

참고문헌

1. E. Kikuti, N. Bocchi, J. L. Pastol, *Corr. Sci.* 49(5) (2007) 2303.
2. R. C. Furnaux, G. E. Thomson, G. C. Wood, *Corr. Sci.* 21(1) (1981) 23.
3. P. Stefanov, D. Stoychev, M. Stoycheva, T. Marinova, *Mater. Chem. Phys.* 65(2) (2000) 212.
4. CRC press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th edition, Florida, (1986) E-377.
5. 김기호, 조보연, *한국표면공학회*, 41(1) (2008) 38.
6. C. J. Lin, J. G. Duh, *Surf. Coat. Technol.*, 85 (1996) 175.
7. 金屬表面技術協會, 金屬表面處理便覽, 日刊工業新聞社, 東京. (1973) 826.