

## Compton 산란선을 이용한 아연계 전기도금강판 표면의 Silicone Resin Film 두께측정

蘇在春<sup>†</sup> · 李道煥

산업과학기술연구소 분석실

(1991. 4. 15 접수)

## The Thickness Determination of Silicone Resin on Zinc Electroplated Steels using Compton Scattering

Jae Chun So<sup>†</sup> and Do Hyung Lee

Chemical Analysis Laboratory

Research Institute of Industrial Science and Technology Pohang 790-330, Korea

(Received April 15, 1991)

**요 약.** X-ray Compton 산란선의 강도를 측정하여 내지문처리재(Anti-fingerprint Steel)의 표면에 Coating 되어 있는 Silicone resin film의 두께를 신속하게 측정할 수 있는 새로운 분석방법을 연구하였다. Silicone resin과 같은 유기수지들은 C, H, O, Si 등과 같은 경원소들로 구성되어 있어 Compton 산란선의 강도가 높게 나타나는데 이러한 성질을 이용, X-ray tube로부터 발생된  $RhK_{\alpha}$  선을 시료표면에 조사한 후 발생된  $RhK_{\alpha}$  Compton 산란선의 강도를 측정하여 silicone resin film의 두께를 구하였다. 검량곡선 작성결과 0.2~5  $\mu\text{m}$  범위에서 직선성을 나타냈으며 두께측정에 대한 정확도는 0.22  $\mu\text{m}$ 이었다.

**ABSTRACT.** A method to determine the thickness of silicone resin film on zinc electroplated steel using X-ray Compton scattering was investigated. On the basis of the fact that Compton scattering process predominates over photoelectric absorption for the light elements such as C, H, O and Si, the Compton scattered line of  $RhK_{\alpha}$  was used to determine the thickness of silicone resin. In this method, the standard calibration curve for thickness determination of silicone resin film was found to be linear in the range of 0.2~5.0  $\mu\text{m}$  film thickness. The analytical results agreed well with those obtained by the gravimetric method and the accuracy was found to be 0.22  $\mu\text{m}$ .

### 서 론

최근 철강재료의 고급화 또는 고 부가가치화를 위해서 여러 가지 표면처리 강판들이 새로이 개발, 제조되고 있는데 이러한 표면처리강판은 그 용도에 따라 내식성, 가공성, 용접성 및 외관 등의 특성이 중요시 된다. 특히 아연계 전기도금강판은 매우 우수한 내식성을 가진 재료로서 자동차용 또는 가전 제품용 등으로 널리 사용되고 있으나 보다 뛰어난 내식성을 부여하기 위하여 최근에는 전기도금층 위에 크롬화합물을 도포하고 또 다시 그 위에 Silicone 수지와 같은 유기고분자 화합물을 얇게 도포하는 내지문처리강판(Anti-fingerprint Steel)이 개발되어

사용되고 있다<sup>1-3</sup>. 이와 같은 표면처리재료들의 표면층 두께는 제품의 내식성 및 품질을 결정하는 주요요인이 되고 있으므로 정확한 품질관리를 위한 보다 신속하고 정확한 분석방법이 요구된다.

일반적으로 이러한 표면처리재료의 표면분석을 위해서 여러 가지 분석방법들이 사용되고 있는데 그 중 중요한 분석법으로는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 이용한 극표면층의 성분분석 및 화학결합 상태분석<sup>4,5</sup>, Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)를 이용한 수  $\mu\text{m}$  두께의 표면층에 대한 분자구조분석<sup>6,7</sup>, 그리고 Electron Probe Micro Analyzer(EPMA)를 이용한 표면층의 조직

관찰 및 성분분석<sup>8</sup> 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 표면층의 두께 및 부착량의 측정에 적용하기에는 부적합하기 때문에 이들의 측정에는 신속하고 정확한 형광 X-선 분석법(XRF)이 주로 사용되고 있다.

형광 X-선 분석법은 단시간에 많은 원소들을 분석할 수 있으며 조작이 간편하고 재현성이 우수하며 비파괴분석을 할 수 있고 박막시료 및 도금강판시료의 조성과 부착량에 대한 정보를 직접 제공하여 주기 때문에 도금층의 부착량 및 두께 측정 등에 널리 이용되고 있으나<sup>9</sup>, 원자번호가 10번 이하인 경원소들에 대한 분석이 매우 어렵고 매우 큰 분석오차가 발생하기 때문에 C, H, O, N 등과 같은 경원소들로 구성된 유기수지들의 두께 및 부착량을 구하는 것은 거의 불가능하다. 그러나 이러한 경원소들에서 주로 일어나는 X-ray compton 산란현상을 이용하면 이러한 유기수지층의 분석이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 X-ray compton 산란현상에 의해 유기수지층으로부터 발생되는 compton 산란선의 강도에 관한 이론식을 정립하고 이에 기초하여 silicone 수지를 도포한 아연계 전기도금강판의 표면층의 두께 및 부착량을 측정하는 새로운 분석방법을 검토하였다.

## 이 론

형광 X-선 분석기의 X-ray tube로부터 발생된 1차 X-선을 시료의 표면에 조사하면 시료 중에 함유되어 있는 각 구성원소들은 광전흡수(photoelectric absorption), 산란흡수(scatter absorption), 이온쌍 생성 흡수(pair production absorption) 현상들을 일으켜 1차 X-선을 흡수하게 된다. 따라서 시료표면에서는 광전흡수현상에 의해 발생된 형광 X-선과 산란흡수현상에 의한 산란 X-선이 발생하게 되는데, 산란 X-선은 1차 X-선이 에너지를 잃지 않고 산란되는 thomson 산란 X-선과 1차 X-선이 시료표면의 전자들과 충돌하여 compton shift를 일으켜 1차 X-선 보다 긴 파장을 가지는 compton 산란 X-선으로 구분된다.

이중 compton 산란 X-선의 강도는 1차 X-선의 강도와 파장, 시료의 조성 등과 밀접한 관계를 가지며 동일한 조건하에서는 중원소보다 경원소의 경우에 그 강도가 크게 나타난다. 따라서 도료나 sili-

con 수지와 같은 시료는 대부분 유기물로서 경원소들로 구성되어 있기 때문에 compton 산란선의 강도는 매우 크게 나타나며 도료나 silicone 수지를 도포한 재료의 경우 그 두께에 비례하여 강도가 증가하게 된다.

어떤 물질 A에 파장  $\lambda_0$  강도  $I_0$ 의 X-선이 입사각  $\Phi$ 로 조사되어서 물질내의 깊이  $x$ 까지 도달하였을 때의 X-선의 강도  $I$ 는 다음식과 같다.

$$I = I_0 \exp[-\mu_A(\lambda_0)x/\sin\Phi] \quad (1)$$

여기서

$\mu_A$ : 물질 A의 X-선에 대한 선흡수 계수

이 X-선에 의하여 물질 A의 단위질량당 발생되는 compton 산란선의 강도  $I_c$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$I_c = \sigma_{CA}(\lambda_0) \cdot I \quad (2)$$

여기서

$\sigma_{CA}(\lambda_0)$ : 물질 A의 X-선( $\lambda_0$ )에 대한 compton 산란계수

따라서 물질 A의 표면으로부터 깊이가  $x+dx$ 인 영역에서 발생하여 방출각  $\psi$ 로 방출되는 파장이  $\lambda_c$ 인 compton 산란선의 강도는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$I_c = I_0 \exp[-\mu_A(\lambda_0)x/\sin\Phi] \cdot \exp[-\mu_A(\lambda_c)x/\sin\psi] \cdot \rho_A \sigma_{CA}(\lambda_0) dx \quad (3)$$

여기서

$\rho_A$ : 물질 A의 밀도

그러므로 두께가  $L$ 인 물질 A로부터 측정되는 compton 산란선의 강도는 다음과 같다.

$$I_c = \int_0^L I_0 \exp[-\mu_A(\lambda_0)x/\sin\Phi - \mu_A(\lambda_c)x/\sin\psi] \cdot \rho_A \sigma_{CA}(\lambda_0) dx \quad (4)$$

실제로  $\lambda_0$ 와  $\lambda_c$ 는 거의 같으므로  $\mu_A(\lambda_0)$ 와  $\mu_A(\lambda_c)$ 는 같다고 가정할 수 있다. 따라서 식 (4)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$I_c = \int_0^L I_0 \rho_A \sigma_{CA}(\lambda_0) \exp[-\alpha \mu_A(\lambda_0)x] dx \quad (5)$$

여기서

$\alpha = 1/\sin\Phi + 1/\sin\psi$ 이다.

Table 1. Mass thickness values of silicone resin coated on Zinc electroplated steel sheets

Sample name	Coating weight of silicone resin (g/m <sup>2</sup> )	Film thickness of silicone resin (μm)
SI-01	0.22551	0.19290
SI-02	0.45860	0.41050
SI-03	0.76228	0.68410
SI-04	1.17194	1.04903
SI-05	1.47771	1.32269
SI-06	2.34395	2.09810
SI-07	2.80250	2.50850
SI-08	3.31210	2.96470
SI-09	3.87261	3.46640
SI-10	3.87260	3.46640
SI-11	4.43312	3.96810
SI-12	5.55414	4.97150
SI-13	6.06369	5.42760

## 실 험

**시료제조.** 본 연구에 사용된 시료는 크롬염처리된 전기아연도금강판의 표면을 아세톤으로 세척한 후 한국파카라이징(주) 제품의 silicone 수지(제품명: AFPT-A, AFPT-B)를 bar coater와 coating roller를 이용하여 부착량을 변화시키면서 일정량씩 도포하여 제조하였다. Silicone 수지를 도포한 시료는 상온에서 5시간이상 충분히 경화시킨 다음 표면에 부착된 silicone 수지의 양(부착량)과 두께를 무게분석법으로 구하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

**장치 및 측정조건.** 본 연구에 사용한 형광 X-선 분석기는 RIGAKU 3070 이며 측정조건은 Table 2와 같다. 각각의 시편들은 36 mmφ크기로 절단한 후 직경이 30 mm인 Ti mask가 부착된 sample holder에 넣어 40초 동안 X-선의 세기를 측정하였다. 또한 silicone 수지의 두께 측정에 필요한 RhK<sub>α</sub> Compton 산란선(파장: 0.0656 nm)의 강도를 측정하기 위하여 면간거리가 0.2034 nm인 LiF(200) crystal과 scintillation counter 검출기가 사용되었으며, scanner를 이용 step scan 하여 RhK<sub>α</sub> Compton 산란선 측정에 사용할 2θ값을 구하였다.

## 결과 및 고찰

Table 2. Analytical conditions of XRF

Spectrometer	Rigaku 3070
X-ray tube	Rh target, End window type
Voltage	50 kV
Current	50 mA
Measuring area	30 mmφ
Beam path	Vacuum
Measuring time	40 sec
Spectral line	Compton scattered line of RhK <sub>α</sub>
Analyzing crystal	LiF (200)
Detector	Scintillation counter

**Step scan analysis에 의한 2θ값의 측정.** X-ray tube로부터 발생된 1차 X-선을 시료에 조사하였을 때 시료로부터 발생하는 형광 X-선 및 산란 X-선들은 분광결정(crystal)에 의해 분광된다. 이 때 분광결정들은 분광결정 고유의 면간거리값(*d*)과 함께 다음의 Bragg식을 만족시키는 파장 λ을 가진 X-선을 반사시켜 검출기에서 검출되도록 한다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

따라서 면간거리값(*d*)이 0.2034 nm인 LiF(200) crystal을 사용하여 파장이 0.0656 nm인 RhK<sub>α</sub> Compton 산란선을 분광시키기 위한 회절각(2θ)은 위의 Bragg 식으로부터 이론적으로 쉽게 구할 수 있으며 그 값은 18.76°이다. 그러나 회절각(2θ)은 기기특성 및 시료중에 함유된 공존원소들의 영향에 의해 미세한 범위내에서 shift되기 때문에 본 연구에 사용된 측정기에 맞는 보다 정확한 회절각(2θ)을 측정하기 위하여 silicone 수지층의 두께가 1.05 μm인 시료를 LiF(200) crystal을 사용 15~20° 값 범위를 0.02° 간격으로 step scan하였는데 그 결과는 Fig. 1과 같았다.

분석결과 spectrum 상의 17.55°와 15.56°의 위치에서 RhK<sub>α</sub>선과 RhK<sub>β</sub>선의 peak가 strong하게 나타났으며, RhK<sub>α</sub> Compton 산란선의 peak도 이론적으로 구한 값보다 0.3° shift된 18.46°의 위치에서 관측되었다. 또한 RhK<sub>α</sub> Compton 산란선의 강도도 정확한 정량분석이 가능한 6 Kcps 정도로 나타나 본 연구에서는 18.46°을 회절각으로 하여 측정을 실시하였다.

### Compton 산란선의 강도와 Silicone 수지 두께와

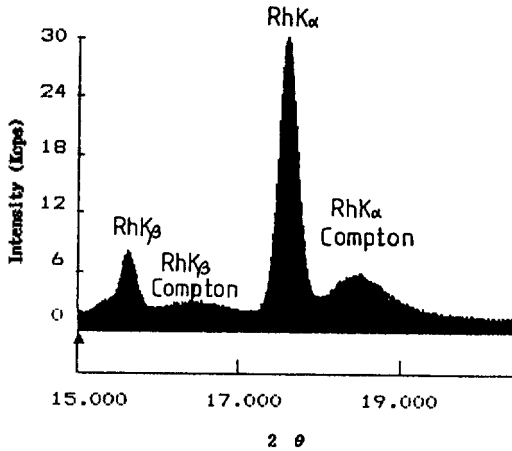


Fig. 1. The result of step scan analysis for anti-fingerprint steel sheet.

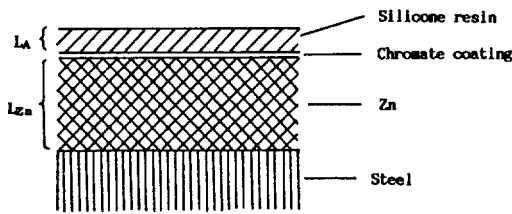


Fig. 2. Film composition of anti-fingerprint steel sheet.

의 관계. Fig. 2와 같이 철판위에 전기아연도금(두께:  $L_{Zn}$ )을 하고 그 위에 유기화합물 수지를 도포(두께:  $L_A$ )한 내지문처리제 시료에 대한 Compton 산란선의 강도를 이론적으로 산출해 보면, 이 경우 철판의 두께는 전기아연도금층이나 수지층에 비하여 두꺼우므로 적분의 상한을 무한대로 가정할 수 있다. 따라서 Compton 산란선의 강도는 앞의 (5)식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_C = \int_0^{L_A} I_0 \sigma_{CA} \rho_A \exp(-\alpha \mu_A x) dx + \int_0^{L_{Zn}} I_0 \exp(-\alpha \mu_A L_A) \sigma_{CZn} \rho_{Zn} \exp(-\alpha \mu_{Zn} x) dx + \int_0^{\infty} I_0 \exp(-\alpha \mu_A L_A - \alpha \mu_{Zn} L_{Zn}) \sigma_{CFe} \rho_{Fe} \exp(-\alpha \mu_{Fe} x) dx \quad (7)$$

전기아연도금층과 수지층의 두께는 수  $\mu m$  또는 수십  $\mu m$  정도이므로  $\alpha \mu_A L_A \ll 1$ ,  $\alpha \mu_{Zn} L_{Zn} \ll 1$ 의 조건이 성립할 수 있다. 이 조건하에서 위 식을 전개하면

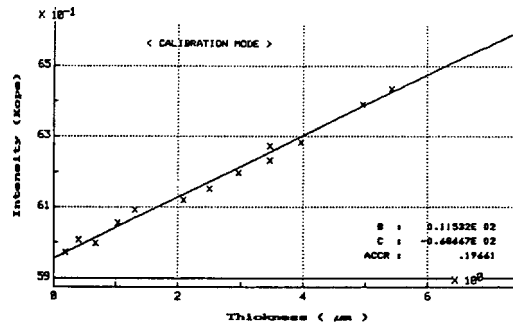


Fig. 3. Calibration curve obtained by measuring Compton scattered line of  $RhK_{\alpha}$  thickness determination of silicone resin film.

다음과 같은 근사식을 얻을 수 있다.

$$I_C = I_0 [\sigma_{CZn} \rho_{Zn} L_{Zn} + \sigma_{CFe} \rho_{Fe} / \alpha \mu_{Fe} - \mu_{Zn} L_{Zn} \sigma_{CFe} \rho_{Fe} / \mu_{Fe}] + L_A [I_0 \sigma_{CA} \rho_A - I_0 \alpha \mu_A \sigma_{CZn} \rho_{Zn} L_{Zn} + I_0 \alpha \mu_A \sigma_{CFe} \rho_{Fe} / \mu_{Fe}] \quad (8)$$

위 식의 첫째항은 유기수지층이 없을 경우의 Compton 산란 X-선의 강도를, 둘째항은 유기수지층의 두께( $L_A$ )에 비례하여 Compton 산란선의 강도가 증가함을 나타내며 이 근사식 (8)을 이용하면 silicone 수지층의 두께측정이 가능하다.

Silicone 수지를 bar coater와 coating roller를 이용하여 두께를 제어하면서 전기아연도금강판의 표면에 도포한 내지문처리시료들을 먼저 무게분석 방법으로 silicone 수지의 두께를 구한 다음  $RhK_{\alpha}$  Compton 산란선의 강도를 측정하여 수지층의 두께와  $RhK_{\alpha}$  Compton 산란선 강도와와의 관계를 나타내는 검량곡선을 작성하였는데 그 결과는 Fig. 3과 같다.

측정결과 Compton 산란선의 강도는 앞에서 이론적으로 산출한 Compton 산란선의 강도식 (8)과 같이 silicone 수지층의 두께( $L_A$ )가 증가할수록 Compton 산란선의 강도( $I_C$ )도 비례하여 증가하였다. 이러한 결과는 근사식 (8)에서 Compton 산란계수를 나타내는  $\sigma_{Zn}$ ,  $\sigma_{CFe}$ ,  $\sigma_{CA}$ 와 밀도를 나타내는  $\rho_{Zn}$ ,  $\rho_{Fe}$ ,  $\rho_A$ , 질량흡수계수를 나타내는  $\mu_{Fe}$ ,  $\mu_{Zn}$ ,  $\mu_A$  그리고 1차 X-선의 강도  $I_0$  및  $\alpha$  값이 모두 일정한 값을 갖는 상수항이 되기 때문에 아연도금층의 두께( $L_{Zn}$ )가 일정하다고 가정할 경우 Compton 산란선의 강도  $I_C$ 는 silicone 수지층의 두께( $L_A$ )에 비례한다는 결과와 잘 일치하였다.

Table 3. Analytical results for the thickness of silicone resin film on anti-fingerprint steels

Sample name	Gravimetric method ( $x \mu\text{m}$ )	XRF (compton) ( $\bar{x} \mu\text{m}$ )	Deviation ( $x - \bar{x}$ )	$(x - \bar{x})^2$	Sample Variance	Accuracy ( $\mu\text{m}$ )
RIST-01	1.2771	1.4935	0.2164	0.0468	0.0468	0.216
RIST-02	0.4558	0.7559	0.3001	0.0906		
RIST-03	2.6459	2.8275	0.1821	0.0332		
RIST-04	2.7822	2.6086	-0.1736	0.0301		
RIST-05	3.7488	4.0024	0.2536	0.0643		
RIST-06	3.4208	3.3779	-0.0429	0.0018		
RIST-07	2.4629	2.5825	0.1196	0.0143		

\* Sample variance(SB) =  $\sum(x - \bar{x})^2 / (n - 1)$  (여기서  $n$ : 시료수), \*Accuracy =  $\sqrt{SB}$ .

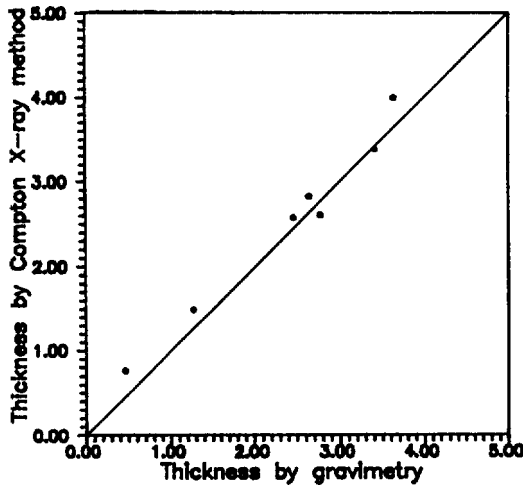


Fig. 4. Relation of film thickness values between compton X-ray method and gravimetry on anti-fingerprint steel sheets.

작성된 검량곡선은 전 측정범위에서 양호한 직선 관계를 나타내었으며 이는 측정에 사용된 0.1~5.5  $\mu\text{m}$ 의 수지층 두께범위 내에서는 근사식 (8)의 산출에 적용한  $\alpha \mu_A L_A < 1$ 과  $\alpha \mu_{Zn} L_{Zn} < 1$ 의 조건이 잘 성립함을 알 수 있었으며 검량곡선의 정확도는 0.197  $\mu\text{m}$ 로 나타났다.

내지문처리재 시료의 silicone resin film 두께 측정. 앞의 검량곡선을 이용하여 상품화 된 내지문처리시료의 silicone 수지층의 두께를 측정된 결과와 동일시료에 대해 무게분석법으로 구한 측정치들을 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 무게분석법에 의한 측정치는 시료를 76 mm $\phi$  크기로 절단한 후 500 ml 비이커에 놓고 1:3 HCl 용액 100 ml를 가하여 시료로부터 silicone

수지층을 박리시킨 다음 박리된 film을 증류수로 깨끗히 세척, 건조시킨 후 무게를 측정하여 구하였다.

두 측정방법에 의해 얻어진 측정치들을 비교해 본 결과, Fig. 4와 같이 본 측정방법에 의한 측정치는 무게분석법에 의한 측정치와 잘 일치하였으며 정확도도 0.216  $\mu\text{m}$ 로 비교적 양호하게 나타났는데 이는 silicone 수지층의 두께와 compton 산란선의 강도와의 관계를 나타낸 근사식 (8)이 잘 성립함을 보여 주었다.

## 결 론

내지문처리재 시료의 표면에 coating되어 있는 silicone resin film의 두께측정을 위하여 형광 X-선 분석기로부터 발생된 1차 X-선의 compton 산란선 강도를 이용한 측정법을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Step scan analysis를 실시한 결과, LiF(200) 분광결정에 대한  $\text{RhK}_\alpha$  compton 산란선의 회절각( $2\theta$ )은 18.46°로 나타났으며 이는 Bragg 식으로부터 이론적으로 구한 18.76°와 비교하여 0.3° shift된 값이었다. 따라서  $\text{RhK}_\alpha$  compton 산란선의 강도측정을 위하여 LiF(200) crystal과 scintillation counter를 검출기로 사용하여 18.46°의 회절각( $2\theta$ ) 위치에서 측정을 실시한 결과 양호한 측정치를 얻을 수 있었다.

2) 내지문처리재 시료의 표면에 coating된 silicone resin film의 두께와 compton 산란선 강도와의 관계는 양호한 직선관계가 성립하였으며, 이러한 결과로부터 이론적으로 유도한 근사식 (8)과 근사

식의 산출에 적용한  $\alpha_{\mu_A} L_A < 1$ 과  $\alpha_{\mu_{Zn}} L_{Zn} < 1$ 의 조건이 전 측정범위에서 잘 성립함을 확인할 수 있었다.

3) RhK $\alpha$  compton 산란선을 이용한 silicone resin film의 두께 측정치는 무게측정법으로 구한 측정치와 잘 일치하였으며 정확도는 0.216  $\mu\text{m}$ 로 나타났다.

#### 인 용 문 헌

1. 伊木田 孝夫, 内田 和子 等, 日新製鋼技報, 52, 76-85 (1986).
2. 平松 實, 草野 文男 等, 金屬表面技術, 37, 2, 82-86 (1986).
3. 山河 正明, 安谷 武志 等, 鐵鋼, 72(8), 1038-1043 (1986).
4. D. Briggs, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", ed. by D. Briggs and M. P. Seah, 359 (1983).
5. 福田 安生 等, 金屬表面技術, 36, 12, 494 (1986).
6. W. J. Feast and H. S. Munro, "Polymer Surface and Interfaces", John Wiley & Sons, 75 (1987).
7. 竹島 銳機, 山野 敏節, 水木 久光, 日新製鋼技報, 47, 36 (1982).
8. Joseph I. Goldstein & Harvey Yakowitz, "Practical Scanning Electron Microscopy", Plenum Press, 263 (1977).
9. 松本 義朗, 土室 伸一 等, 鐵鋼, 71(16), 1963 (1985).