



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

카메라 스페이스에 적용 가능한
인칭동의 흑화 공정에 관한 연구



부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

화 학 공 학 전 공

이 예 지

공 학 석 사 학 위 논 문

카메라 스페이스에 적용 가능한 인청동의 흑화 공정에 관한 연구

지도교수 원 용 선

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2022년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

화 학 공 학 전 공

이 예 지

이에지의 공학석사 학위논문을 인준함.

2022년 2월 25일



위 원 장 공학박사 임 성 인 (인)

위 원 공학박사 권 혁 택 (인)

위 원 공학박사 원 용 선 (인)

목 차

목 차	i
List of Tables	ii
List of Figures	iii
Abstract	iv
I. 서 론	1
II. 연구 이론	6
III. 실 험	11
IV. 결과 및 고찰	18
4.1 공정 변수에 따른 결과	18
4.2 분석기기를 통한 표면 분석	28
V. 결 론	34
Reference	36

List of Tables

Table 1	Summary of patent analysis on the Cu blackening process conditions	16
Table 2	Composition of crude solution	17
Table 3	Comparison of the degree of blackening (L*) according to the addition of a stabilizer (Na_3PO_4) during the activating process and the blackening process	26



List of Figures

Figure 1 A lens module in mobile phone [5]	5
Figure 2 (a) 3D CIE LAB color space [21] (b) ($a^* \times b^*$) domain in CIE LAB color space with a rectangular inset of data selection range	10
Figure 3 Schematic illustration of blackening process	15
Figure 4 Effect of process temperatures on the Cu blackness (T1: the temperature of cleaning & deoxidizing processes, T2: the temperature of activating & blackening processes)	20
Figure 5 Effect of solution concentration in the activating process on the Cu blackness	23
Figure 6 Effect of addition of Na_3PO_4 as a stabilizer in the blackening process on Cu blackness	27
Figure 7 left side is a strip and spacer before blackening, and right side is a strip and spacer after blackening.	30
Figure 8 (a) Cu surface before blackening and microscopic surface morphologies with top (b) and hole side (c) views after blackening process.	31
Figure 9 XRD patterns of blackened Cu strip with distinctive peaks of $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ and CuO .	33

Phosphor Bronze Blackening Process Applicable to Camera Spacer

YeJi Lee

Department of Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Blackened copper was considered for a candidate for the spacers in camera modules, because of its better mechanical properties compared to the currently used polymer materials for spacers. The key point now is that the closer the spacer is to black, the less light interference and flaring occurs. Thus, the blackness of the resulting blackened copper samples (including typical copper sheets and mechanically processed copper spacers shaped with flattened donuts with a hole at the center), measured by a colorimeter, was optimized with respect to the operating conditions. The copper blackening process is composed of washing, deoxidation, activation, blackening and sealing, and the influence of operating parameters such as the temperature, activator concentration, etc. was considered. The featured spiky CuO columnar structure was grown uniformly on the surface, as well even as in the inner wall of the hole of spacers.

I. 서 론

스마트폰 시장이 눈부시게 성장했던 2010년 초반에 비해 현재는 전 세계적으로 스마트폰이 보급되면서 시장 성숙기에 접어들었다. 시장조사기관 IDC가 발표한 자료에 따르면 스마트폰 분기별 출하량이 전분기 대비 2013년 1분기 44.7% 2014년 1분기 27.7% 2015년 1분기 17.5%로 성장했다. 글로벌 스마트폰 출하량은 지속적으로 증가하고 있지만 성장 폭은 점차적으로 감소세를 나타내고 있다. 하지만 이러한 침체에도 불구하고 카메라 모듈 시장은 전망이 밝을 것으로 기대되고 있다. 그 이유는 셀프 카메라와 소셜네트워크 문화 등이 확산되면서 카메라 성능은 여전히 소비자가 스마트폰을 선택하는 주요 요인 중 하나로 꼽히며 주요 스마트폰 제조 대기업에서도 주요 신제품은 물론이고 국내외 중저가 보급형 모델에도 부가가치가 높은 고기능 고화소 카메라 모듈 수요가 늘었기 때문이다.[1] 최근 중화권 스마트폰 제조사들은 아예 카메라에 올인(all-in)하는 전략으로 점유율을 늘리고 있다. 시장조사업체 ‘스트래티지 애널리틱스’는 소비자들이 구매한 스마트폰의 만족도를 결정할 때 가장 중요한

요소로서 처리 속도나 디자인보다 카메라로 분석할 만큼 카메라의 중요성이 점점 더 크게 대두되고 있다[2].

또한 시장조사업체 ‘카운터포인트 리서치’에 따르면 작년 5월에는 전체 스마트폰 판매량 중 싱글 카메라 채택률이 62%였다. 반면 올해 5월 전 세계 스마트폰 판매량 중 싱글 카메라를 채택한 기종이 36%, 듀얼 카메라를 채택한 기종이 44%, 트리플 카메라를 채택한 기종이 18%에 달할 정도로 멀티 카메라 채택률이 증가하고 있다[3].

스마트폰뿐만 아니라 드론과 웨어러블 카메라, 스마트 가전(로봇청소기, 스마트 TV) 등 새로운 시장에서도 카메라 적용이 크게 확대되는 추세이다. IoT(Internet of Things) 시대를 맞이하면서 카메라 모듈의 이미지 센서는 통신 기술과 접목해 다방면에 활용되며 시장 발전 가능성이 더욱 상승할 것으로 기대된다.[1]

이렇게 카메라의 사용량과 품질의 중요성이 확대될수록 카메라 부품 시장의 수요도 높아지는데, 본 연구에서는 휴대폰 카메라 부품 중 하나인 스페이서(spacer)에 관심을 가졌다. 휴대폰 카메라용 렌즈는 일반적으로 단품 렌즈가 아닌 Figure 1과 같이 각각의 특성을 가진 다수의 렌즈가 조립된 모듈 형태로 공급되고 있다.

이러한 다수의 렌즈는 간단하게 접칠 수 없을 뿐만 아니라 배열한다 해도 충격 및 렌즈 보호를 위해 렌즈와 렌즈 사이에 스페이서라는 링 구조의 필름이 들어간다. 또한 스페이서는 빛이 통과하면서 간섭으로 인해 사진이 흐리게 보이거나 잔상으로 얼룩지는 플레어(flare) 현상을 억제하기 위해 흑색 스페이서를 사용한다[4].

현재 스페이서의 소재로는 폴리머(polymer)를 사용하는데, 폴리에틸렌(PE) 필름 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름과 같은 시트(sheet)에 의해서 형성되고 그 표면에는 블랙 카본 코팅 등과 같은 코팅 층이 형성된다. 그런데 폴리머 소재가 충격에 의해 눌리거나 손상되면 기존의 가지런한 렌즈의 배열을 흐트러뜨리게 되고 그로 인해 사진의 화질이 저하되거나 이물질이 보이는 문제가 생길 수 있다. 결국 카메라 모듈 자체를 교체해야 했다. 이뿐만 아니라 필름 류 카메라 스페이서는 링 모양으로 필름을 찍어내는 타발 공정시 기재와 접착되어 있는 코팅 층이 박리되면서 생기는 버(burr) 현상이 발생해 불량률이 높은 편이다. 이러한 문제는 코팅 층의 탈락으로 차광력이 감소하여 플레어 현상과 같은 품질 저하 문제가 발생한다.[6] 이러한 문제점을 해결하고자 본 연구에서는 기계적 성질(mechanical property)이

폴리머보다 우수하면서도 표면이 산화되면 쉽게 검은색으로
변하여 [7] 빛의 반사에 의한 플레어 현상을 방지할 수 있으며 타발
공정이 쉬운 인청동을 폴리머의 대체 소재로 고려해 보았다.



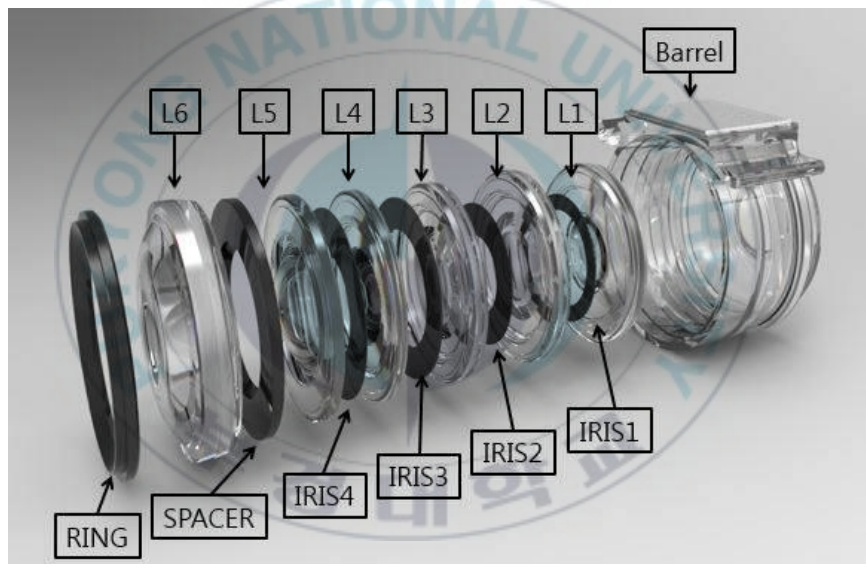
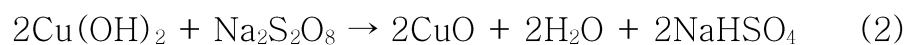


Figure 1 A lens module in mobile phone [5]

II. 연구 이론

인청동을 흑화 시키는 방법은 black oxide라는 공정이다. black oxide 공정은 전기적 전환 코팅과 다르게 표면에 증착이 되는 것이 아니고 금속 표면과 black oxide 용액에 존재하는 산화염 사이의 화학반응에 의해 산화되는 것이다. 또한 스테인리스 등 black oxide 공정이 가능한 다른 금속 중 인청동을 선택한 이유는 그중 100℃ 이하의 공정이 가능하고 원재료의 값이 저렴했기 때문이다.

인청동 흑화 중 흑색 산화피막(CuO) 형성과 이에 대한 반응식은 다음과 같다.



흑화 피막은 일반적으로 Cu_2O (붉은색)와 CuO (검은색)가 혼재되어 있으며 용액의 농도, 온도, 시간 등의 조정을 통해 Cu_2O 와 CuO 의 비율, 색상, 결정구조 등을 조절하는 것이 가능하다[8,9].

일반적인 스페이서의 형태는 링 모양으로 원형 안에 구멍이 뚫린

구조이다. 그래서 흑화된 인칭동를 카메라 스페이서로 사용하기 위해서는 높은 흑화도와 최소화된 산화 피막의 두께, 그리고 스페이서 표면뿐만 아니라 구멍 안쪽까지 흑화가 잘 되어야 한다. 스페이서의 모든 부분이 흑화가 잘되어 흑화도가 높을수록 불필요한 빛을 흡수하여 카메라로 얻은 이미지의 화질이 더욱 선명해지고 흑화 피막의 두께가 얇을수록 더욱 많은 렌즈와 스페이서의 중첩을 시도할 수 있기 때문이다. 또한 스마트폰 추세가 더 얇고 가벼운 것을 추구하기 때문에 두께는 빠질 수 없는 요소이다.

흑화 정도를 평가할 때는 일반적으로 CIE(International Commission on Illumination, 국제조명위원회) LAB을 사용하는데 CIE LAB 색 공간은 균일한 색 공간 좌표로써 눈과 매우 근사한 차이를 보여주기 때문에 현재 세계적으로 표준화되어 있는 색 공간이다. CIE LAB에서의 색 좌표는 L^* , a^* , b^* 로 표시하게 되며 L^* 는 명도, a^* 는 붉은색(red)와 녹색(green)의 정도, b^* 는 노란색(yellow)와 파란색(blue)의 정도를 나타내는 입체 좌표이다. 명도를 나타내는 수치는 L^* 이며 $L^* = 100$ 은 흰색에 가깝고 $L^* = 0$ 은 검은색이다. 이 공간에서 색의 차이란 구에 가까운 색 공간에서의 두 색의 위치 간의 입체적인 거리이다. 따라서 입체적

거리 차이가 많이 나면 색 차이가 많은 것이고 차이가 적으면 비슷한 색으로 본다. 이러한 색 차이(색차)를 $\Delta E(= (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2})$ 로 표시하나 이번 연구에선 흑화 정도가 중요하므로 색차를 목표로 하지 않았고 대신 L^* 값을 현장에서 품질 만족(on-spec.) 기준으로 제시한 < 10 으로 두고 분석하였다. 하지만 데이터는 a^* 와 b^* 가 각각 $< \pm 2.5$ 안에 드는 신뢰성이 있다고 판단되는 것만 채택하였는데 이해를 돕기 위해 Figure 2에 그림을 추가하였으며 빨간색 점선 사각형(Figure 2b) 내부의 값들이 분석에 사용된 유효한 값들이다. a^* 와 b^* 를 -2.5 와 2.5 사이로 범위를 제한한 이유는 이 이상으로 한쪽으로 치우치게 되면 색을 떠는 흑색이 되므로 이를 방지하기 위해 제한을 두었다. 그림에서 L^* 는 $(a^* \times b^*)$ 도메인에 수직인 방향으로 앞쪽이 $L^* = 100$ (흰색)을 향하고 뒤쪽이 $L^* = 0$ (검은색)을 향한다.

이에 본 연구에서는 선행연구[10-12]와 여러 공개된 특허[13-20]를 분석 및 정리하여 인청동의 표준 흑화 공정을 구성하였고 주요 반응 조건(온도, 농도, 안정제의 양)에 대해 흑화도가 어떻게 변하는지 관찰하여 구리 흑화 공정의 표준 공정 조건을 제시하였다. 흑화도는 색차계를 이용하여 측정하였고 현장에서 사용되는 품질

만족(on-spec.) 조건의 만족 여부를 통해 공정 조건을 평가하였다.



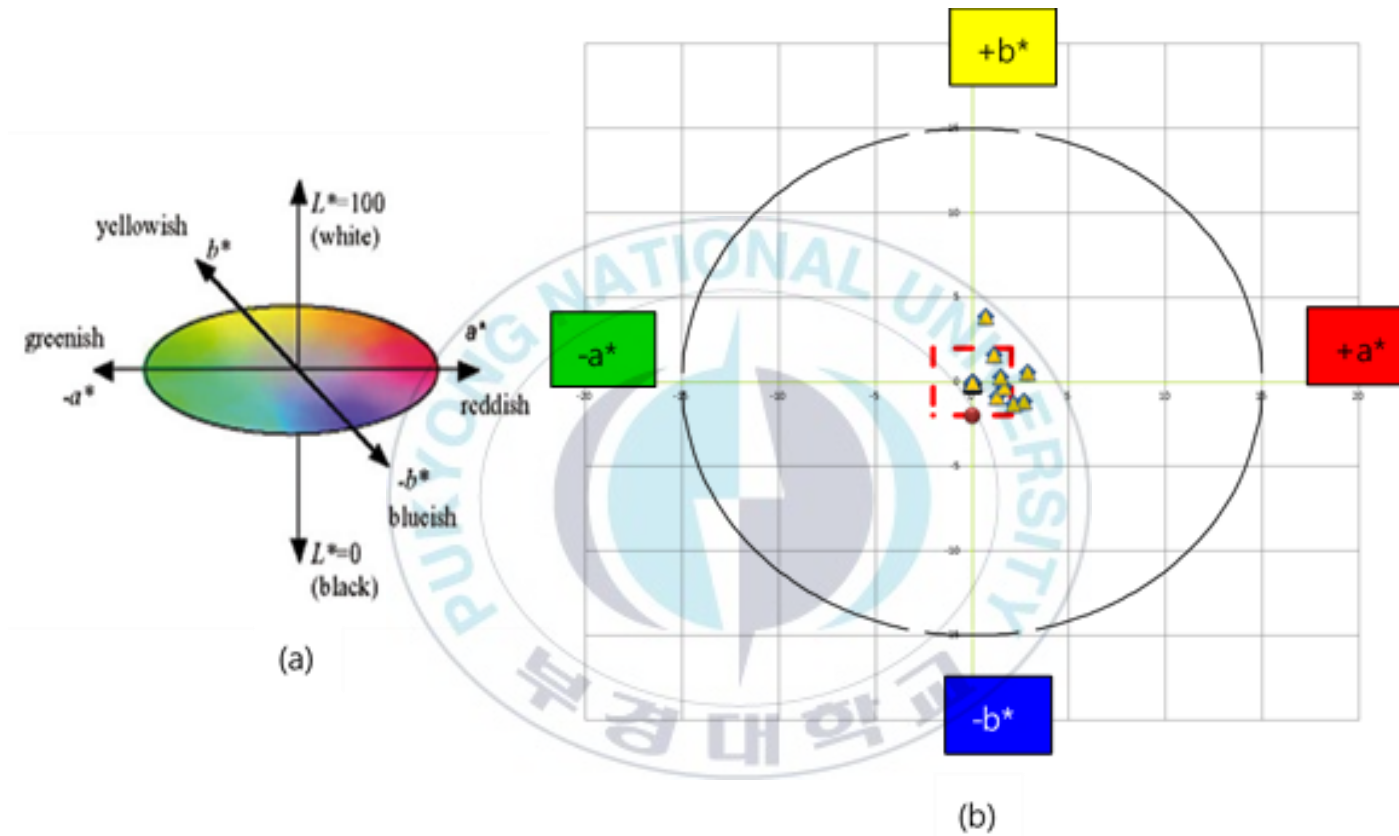


Figure 2 (a) 3D CIE LAB color space [21] (b) $(a^* \times b^*)$ domain in CIE LAB color space with a rectangular inset of data selection range

Ⅲ. 실험

실험에 사용된 인청동은 주석과의 합금($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) 형태로 순도 99.98%, 0.02 mm (20 μm) 두께의 시트(Nilaco Corp., Tokyo)이며 1.5 cm $\times$ 1 cm 크기로 잘라서 사용하였다. 한편 Table 2에는 모든 공정의 원액(crude solution)의 제조에 사용된 물질들의 조성을 정리하였다. 원액 제조에 사용된 물질들은 모두 동일한 회사(Nilaco Corp.)에서 구매하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

본 연구에서 제시하는 표준 흑화 공정은 선행연구[10-12]와 특허[13-20]로부터 조합해 구성한 공정이며 수세(cleaning), 탈산화(deoxidizing), 활성화(activation), 흑화(blackening), 안정화(sealing)의 총 다섯 단계를 거친다. Table 1에 흑화 공정 조건에 대한 특허 분석 결과를 정리하였고 Figure 3에 전체 공정도와 공정 조건을 나타내었다.

수세 공정은 인청동의 표면을 깨끗하게 세척하는 탈지 과정(degreasing)으로 전체 공정 중 가장 많은 시간을 차지한다. 수세 공정은 70℃의 15wt.% cleaning crude solution의 수용액에

준비한 인청동 시편을 5분 동안 담근다. 이후 세척된 구리 시편을 70℃의 30wt.% cleaning crude solution의 수용액에 1분 동안 담그는 것으로 탈산화 공정을 거치게 되는데 이때 산이 균열을 통해 침투하고 수소 가스 압력이 증가하여 인청동 시료 표면에 형성되어 있는 자연산화막(native oxide layer, Cu_2O)이 제거된다.[22] 탈산화공정의 Sodium bisulfate 대신 10 wt.%의 황산이나 25 wt.%의 염산이 대신 사용될 수 있다. 활성화 공정은 탈산화 공정에 사용된 용액에 의한 오염 방지 및 후공정인 흑화 공정의 표면 반응을 위해 시드(seed)를 형성하는 과정이다. 따라서 앞서 탈산화 공정을 거친 인청동 시편을 93℃의 1.56wt.% blackening crude solution과 8.4wt.% NaOH를 함유한 수용액에 2분 동안 넣는다. 흑화 공정은 전체 공정의 핵심으로 흑색 산화층(CuO)을 형성하는 과정이고 활성화된 인청동 시편을 세척 과정 없이 93℃의 흑화 용액에 담근다. 이때 흑화 용액의 조성은 23.5wt.% blackening crude solution과 7.84wt.% NaOH의 수용액으로 구성되어 있다. 마지막으로 안정화 공정에서 형성된 산화층을 전기화학적으로 보호(passivation) 하면서 공정이 마무리된다. 안정화공정의 원액 중 나프텐산망간(manganese

naphthenate) 대신에 동일한 양의 나프텐산바륨(barium naphthenate, $2(C_{11}H_7O_2)Ba$)을 사용할 수 있다. 모든 과정(활성화 공정에서 흑화 공정 사이를 제외) 사이에는 이전에 이루어졌던 공정의 잔여물을 씻어주는 세척 과정이 있다. 이 세척은 일반적으로 상온의 증류수로 1 분 동안 행구어주는 것이다.

이때, 세척 단계를 하지 않거나 단순히 증류수에 담갔다 빼는 것은 세척이 제대로 이루어지지 않아 최종 흑화도에 악영향을 미친다.

사전 실험을 통해 인청동의 흑화도에 영향을 미치는 요인을 도출해 본 결과 각 단위 공정의 온도와 활성화 공정의 원액 농도, 그리고 안정제의 첨가 유무였다. 따라서 수세와 탈산화 공정의 온도(T_1)와 활성화와 흑화 공정의 온도(T_2)를 각각 연동시켜 변화시키며 인청동의 흑화도를 관찰하였고, 활성화 공정과 흑화 공정의 원액 농도 증가에 따라 인청동의 흑화도가 어떻게 변화하는지 확인하였다. 그리고 안정제로 인산나트륨(Na_3PO_4) [19]을 흑화 공정에 첨가해서 인청동의 흑화도에 미치는 영향을 고찰하였다

흑화된 인청동 표면의 미세구조와 결정구조를 확인하기 위하여

주사전자현미경(MIRA3 FE-SEM, TESCAN)과 X선 회절 분석법(X'Pert MPD, Philips)을 사용하였다. 그리고 가장 중요한 지표인 흑화도는 색차계(colorimeter, RTC-21, Ikegami)를 사용하여 측정하였는데 자세한 내용은 결과 및 고찰에서 설명한다.



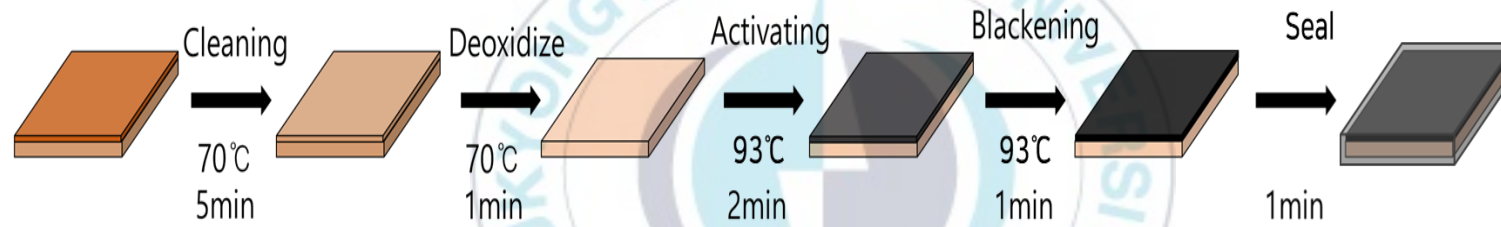


Figure 3 Schematic illustration of blackening process

Table 1 Summary of patent analysis on the Cu blackening process conditions

	Process	Temp.(°C)	Duration	Solution
[13]	Blacken	70~80	2~3min	48-52%NaCl+40-50%NaOH+Na ₂ PO ₄ (handful)
[15]	Pre-dip	Room.	1min	30wt.%BF300A(Kensco,surface activator) +70wt.%DW(deionized water)
	Blacken	80	1min	55wt.%BF400A(Kensco,oxidant) +25wt.%BF400B(Kensco,base)+20wt.%DW
	Post-dip	45	1min	20 wt.%BF300A(Kensco,reducing agent)+ 10wt.%BF500B(Kensco,base)+70wt.%DW
[16]	Blacken	55	2min	40g sodium persulfate+90g NaOH +1g p-phenolsufonic acid +1g koremul-LB(nonionic sufactant)+1L DW
[17]	Blacken	40~90	0.5~10min	30-100g chonite+10-30gNaOH+0.1-10g H ₂ NaPO ₄ +0.01-10g HCl+0.2-10g amino acid +0.1-0.4g ethylen glycol+0.1-10g Cu ₂ P ₂ O ₇
[20]	Deoxidize	20~50	10~60s	10-50%dilute solution of crude solution
	Blacken	70~90	3~15min	NaOH+NaClO ₂

Table 2 Composition of crude solution

Crude solution	Ingredients	Chemical formula	Amount
Cleaning	Water	H ₂ O	1 L
	Sodium hydroxide	NaOH	357 g
	Sodium gluconate	C ₆ H ₁₁ NaO ₇	71 g
Deoxidizing	Water	H ₂ O	1 L
	Sodium bisulfate	NaHSO ₄	76 g
	Sodium fluoride	NaF	20 g
Blackening	Water	H ₂ O	1 L
	Sodium chlorite	NaClO ₂	467 g
Sealing	Manganese Naphthenate	(C ₁₁ H ₇ O ₂) ₂ Mn	15 g
	Xylene	C ₈ H ₁₀	5 g
	Solvent naphtha	-	80 g

IV. 결과 및 고찰

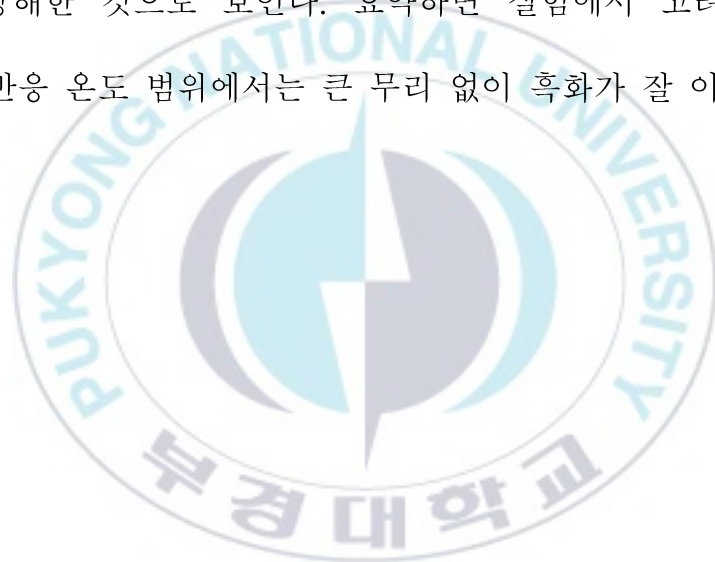
4.1 공정 변수에 따른 결과

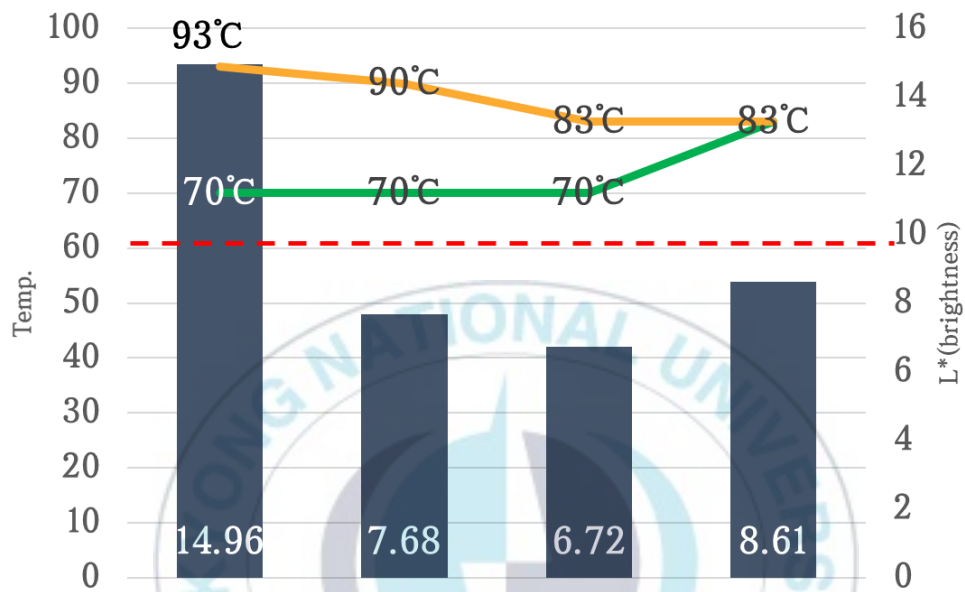
여러 실험 결과 흑화도에 영향을 준다고 생각한 변수들로 제어하여 흑화도의 차이를 알아보았다. 이때 변수 외에는 기본 공정의 다른 모든 조건은 동일하게 진행하였다.

4.1.1 공정온도

공정 조건이 인청동의 흑화도에 미치는 영향을 알아보기 위해 첫 단계로 공정 온도를 변화시켜 보았다. Table 2에 나와 있듯이 수세와 탈산화 공정의 온도를 T_1 , 활성화와 흑화 공정의 온도를 T_2 로 표기하여 연동시켰고 각각 두 가지 온도($T_1 = 83 \sim 93 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_2 = 70 \sim 83 \text{ } ^\circ\text{C}$)에 대해 L^* 값을 측정해 보았다. Figure 3의 표준 조건에서 T_1 , T_2 는 각각 70, 93 $^\circ\text{C}$ 인데, T_1 의 온도는 올려보고 T_2 의 온도는 내려보며 어떻게 구리의 흑화도가 달라지는지 관찰했다. 흑화도와 L^* 값은 서로 반비례의 관계를 가지므로 데이터 상으로는 T_1 , T_2 가 각각 83, 70 $^\circ\text{C}$ 일때 상대적으로 흑화도가 높았지만 한 조건을 제외하고는 전반적으로

품질만족 기준인 < 10 을 만족하였다. 좀 더 극적인 비교를 위해 상온에서 반응을 진행해 보았는데 거의 흑화가 이루어지지 않았고, 100°C 이상에서도 상온과 마찬가지로 흑화도가 낮았다. 상온과 같이 낮은 온도에서는 반응을 개시하기 위한 에너지가 충분하지 않고, 100°C 이상의 고온에서는 용액 중의 물의 상변화(기화)가 반응을 방해한 것으로 보인다. 요약하면 실험에서 고려한 $70 \sim 93^{\circ}\text{C}$ 반응 온도 범위에서는 큰 무리 없이 흑화가 잘 이루어졌다.





T1 (° C)	93	93	83	83
T2 (° C)	70	83	70	83
L*	14.96	7.68	6.72	8.61

Figure 4 Effect of process temperatures on the Cu blackness(T1: the temperature of cleaning & deoxidizing processes, T2: the temperature of activating & blackening processes)

4.1.2 공정의 원액(crude solution)의 농도

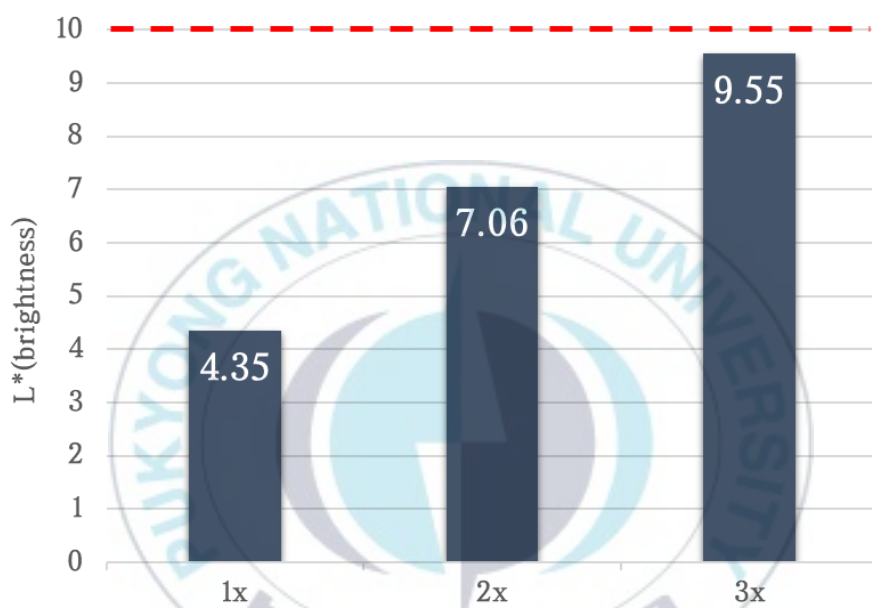
다음은 원액(crude solution)의 농도(또는 양)를 증가시켜 가며 흑화도에 미치는 영향을 파악해 보았다. 첫번째는 활성화 공정에 사용되는 전체 용액 중에 원액의 양을 Figure 3에 표시된 표준량에서 각각 2배($2\times$), 3배($3\times$) 증가시켰는데, L^* 값이 같이 증가하는 양상을 확인하였다. 활성화 공점에서 사용하는 원액은 흑화 공점에서 사용하는 원액과 동일한 용액이나 흑화 공점에 비해 그 양을 매우 작게($< 0.1\%$) 첨가한다.

일반적인 기판 공정에서 활성화 공정은 본격적인 피막 형성 공정에 앞서 시드(seed)를 형성시켜 주는 역할을 하는데, 이 시드를 중심으로 피막 형성 공정에서 빠른 속도로 피막이 형성된다. 마찬가지로 흑화에서도 저농도의 활성화 공점에서 적절한 분포로 표면에 산화제2구리(CuO) 시드가 형성되고, 고농도의 흑화 공정에서 뾰족한 형태의 산화제2구리(CuO) 결정이 시드를 중심으로 종방향(vertical)과 표면의 횡방향(lateral)으로 빠르게 성장한다. 따라서 활성화 공정의 용액 농도가 증가할수록

산화제2구리(CuO) 시드가 더 많이 촘촘하게 표면에 분포하게 되고
흑화 공정에서 산화제2구리(CuO) 결정이 표면을 빠르게
덮어버리면서 오히려 적절한 두께(혹은 높이)의 산화층 형성을
방해하는 것으로 판단된다.

한편 흑화 공정에서도 원액의 농도도 증가시켜 보았으나 L^* 값이
원액 양의 배수와 무관하게 6.7~7.7 사이로 큰 차이를 보이지
않았다. 또한 앞서 언급했던 a^* 와 b^* 의 값도 신뢰할 수 있는 값 (-
2.5 ~ 2.5)를 벗어나 무의미한 값으로 나와 흑화 공정 내 원액 양은
증량할 필요가 없는 것으로 판단되었다.

이러한 두가지 결과로부터 활성화 공정이 전체 공정에서 가장
중요한 공정(key process)임을 알 수 있다.



Ratio of the amount of crude solution to total solution	1 ×	2 ×	3 ×
L*	4.35	7.06	9.55

Figure 5 Effect of solution concentration in the activating process on the Cu blackness

4.1.3 안정제의 농도

특허[19]에 ‘인산나트륨(Na_3PO_4)을 안정제로 첨가하여 아염소산나트륨(NaClO_2)과 수산화나트륨(NaOH) 간에서의 완충작용으로 산화 반응을 촉진하면 더 효과적이다’라는 설명에 따라 다른 공정은 모두 동일한 조건 하에 진행하고 활성화 공정과 흑화 공정에 각각 안정제를 넣어 흑화 실험을 진행하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 실험 결과를 보면 활성화 공정과 흑화 공정, 두 공정 중 어디에 넣더라도 L^* 가 10 이하인 결과를 나타냈다. 그럼에도 흑화 공정에 안정제를 첨가하는 것이 조금 더 낮은 L^* 를 보였기에 흑화 공정에 안정제를 넣는 것이 흑화도에 좀 더 많은 영향을 주는 것으로 판단하였다.

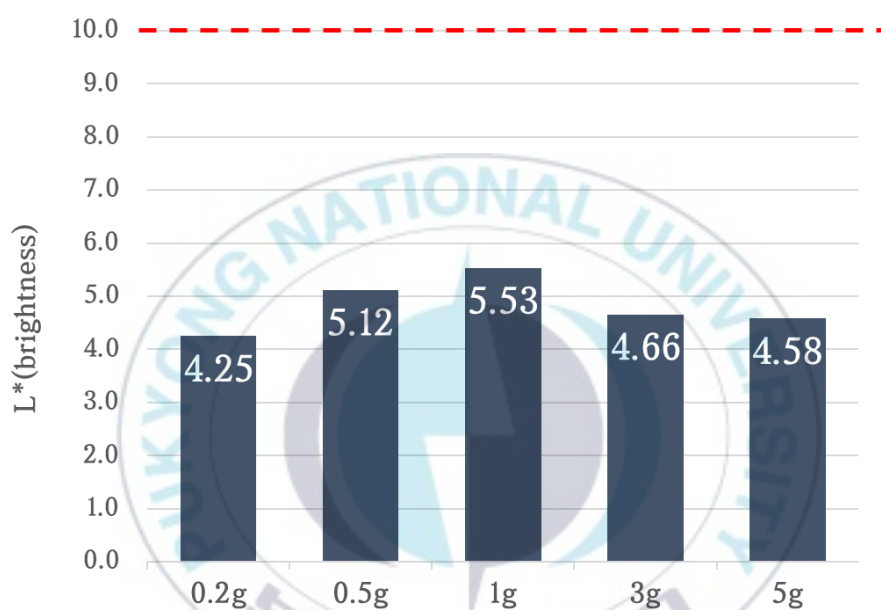
따라서 이후 실험에서는 흑화 공정에 인산나트륨을 첨가하면서 인청동의 흑화도 변화를 관찰하였다. 흑화 공정에 안정제의 양을 0.2 g 부터 5 g 까지 증량하여 첨가하여 실험했으나 모든 L^* 값이 < 5.6 으로 품질 만족 기준을 충족하였다.

그러므로 안정제가 흑화도에 큰 영향을 주었다고 볼 수 없었으며
안정제를 최소의 양(예, 0.2 g)으로 첨가하여 공정을 운전하는
것이 경제적인 것이다 .



Table 3 Comparison of the degree of blackening (L*) according to the addition of a stabilizer (Na₃PO₄) during the activating process and the blackening process

	활성화과정	흑화과정
L*	5.62	5.53



Amount of Na_3PO_4 (g)	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0
L*	4.25	5.12	5.53	4.66	4.69

Figure 6 Effect of addition of Na_3PO_4 as a stabilizer in the blackning process on Cu blackness

4.2 분석기기를 통한 분석

4.2.1 SEM을 통한 표면 분석

본 연구에서는 인청동에 흑화 피막이 고르게 생성되었는지, 검은색을 나타내는 CuO가 잘 형성되었는지를 알아보기 위해 SEM분석을 이용했다.

정상적으로 흑화가 이루어진 시료는 본래 붉은 동색에서 Figure 7과 같이 육안으로 보기에 고른 짙은 검은색으로 색이 변한다. Figure 8 (a)를 보면 흑화 공정 전 인청동 시편의 SEM 이미지에는 CuO를 나타내는 스파이크 모양이 나타나지 않았다. 휴대폰 모듈로 사용될 스페이서는 표면뿐만 아니라 링 형태의 안쪽 홀 부분까지 모두 잘 흑화가 이루어져야 하기 때문에 흑화된 인청동의 표면 Figure 8 (b)과 안쪽 홀 부분 Figure 8 (c) 모두를 SEM으로 관찰하였다. 두 부분 모두 산화제2구리(CuO)의 특징적인 뾰족한 가시(spike) 형태[23]를 확인할 수 있었다. 또한 SEM 이미지를 통해 생성된 산화막의 두께가 대략 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 두께를 이루고 있었으므로 이는

스페이서의 필요 조건인 중첩을 위한 얇은 두께를 만족한다 .



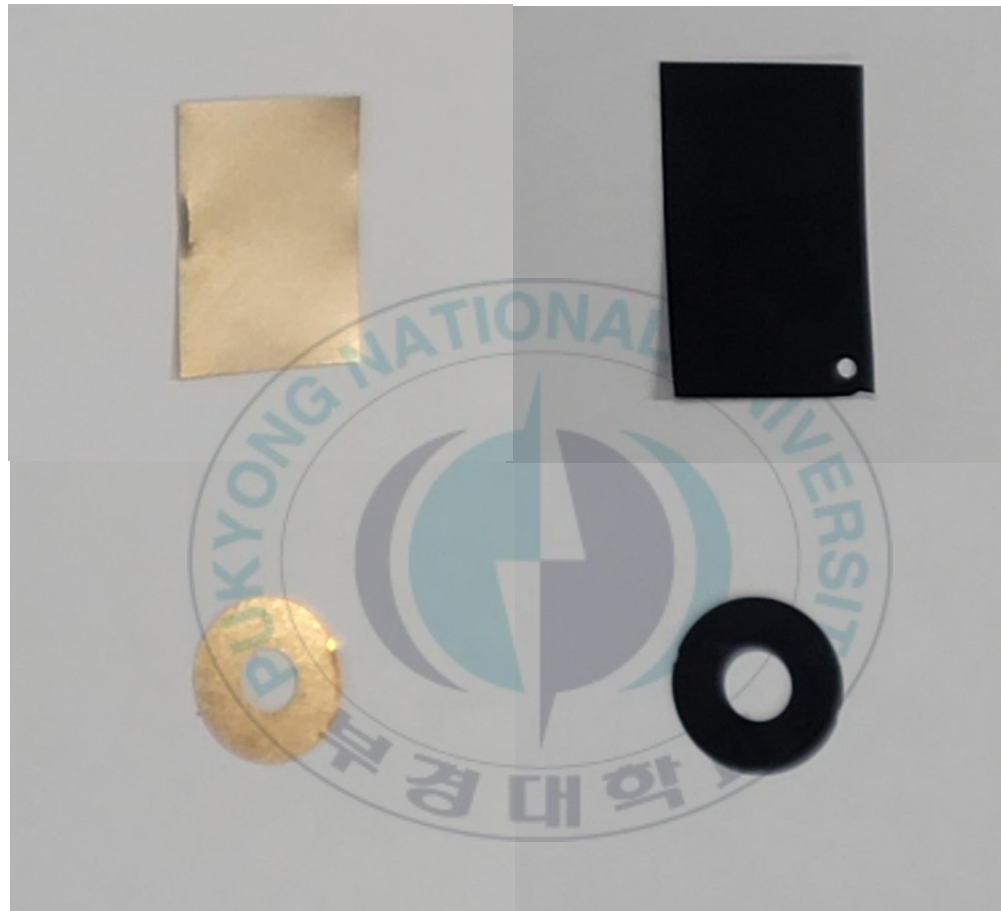


Figure 7 left side is a strip and spacer before blackening, and right side is a strip and spacer after blackening.

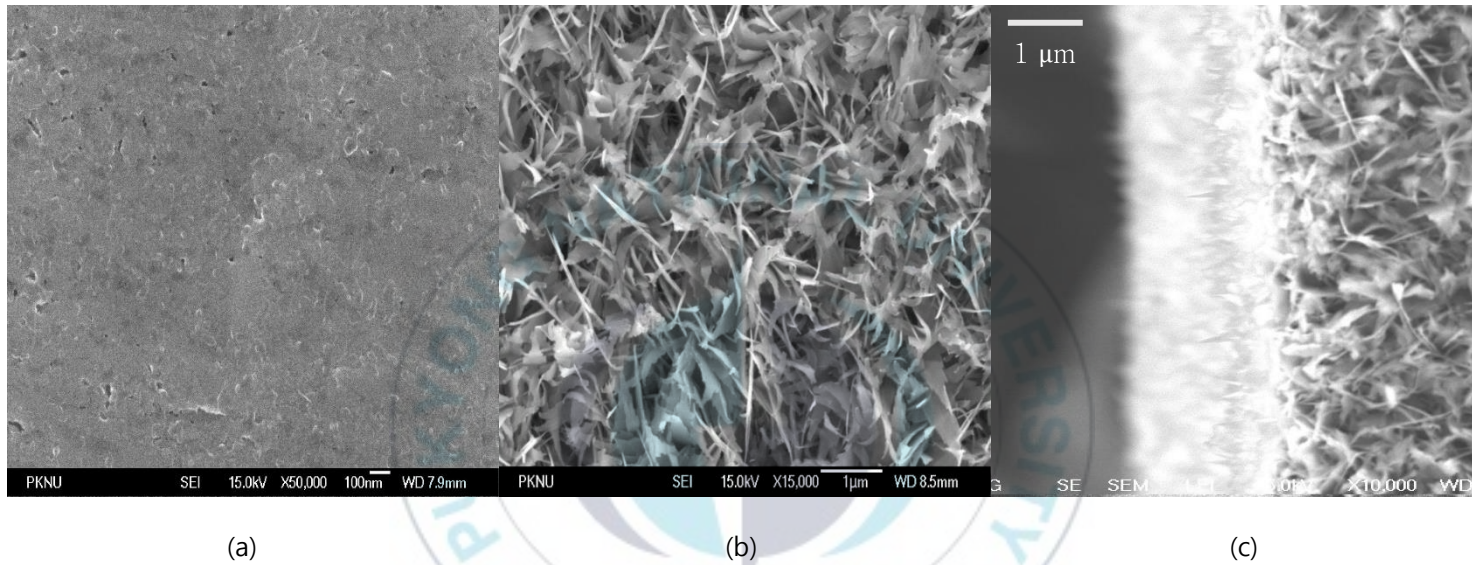


Figure 8 (a) Cu surface before blackening and microscopic surface morphologies with top (b) and hole side (c) views after blackening process.

4.2.2 XRD 분석

한편 X선 회절 분석법에 의해서도 Figure 4에 나와 있듯이 시료로 사용된 주석과 구리의 합금($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, JCPDS#: 03-065-7047)이 확인되었다. 인청동 표면에 얇게 산화막이 형성된 관계로 강도(intensity)는 작지만 산화제2구리(CuO , JCPDS#: 01-080-0076)의 피크도 명확하게 관찰할 수 있다. 앞서 서론에서 언급한 바와 같이 산화층의 두께도 구리를 스페이서로 사용하기 위한 중요한 요소이지만 Figure 8 (c)에서 보듯이 두께가 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 로 시료로 사용된 인청동 시편이 $20 \mu\text{m}$ 두께인 점을 고려하면 양쪽 면(앞, 뒤)을 합해도 약 5% 수준이다. 따라서 여기서 더 줄이기 위한 노력은 실용적으로 큰 의미가 없는 것으로 판단하였다.

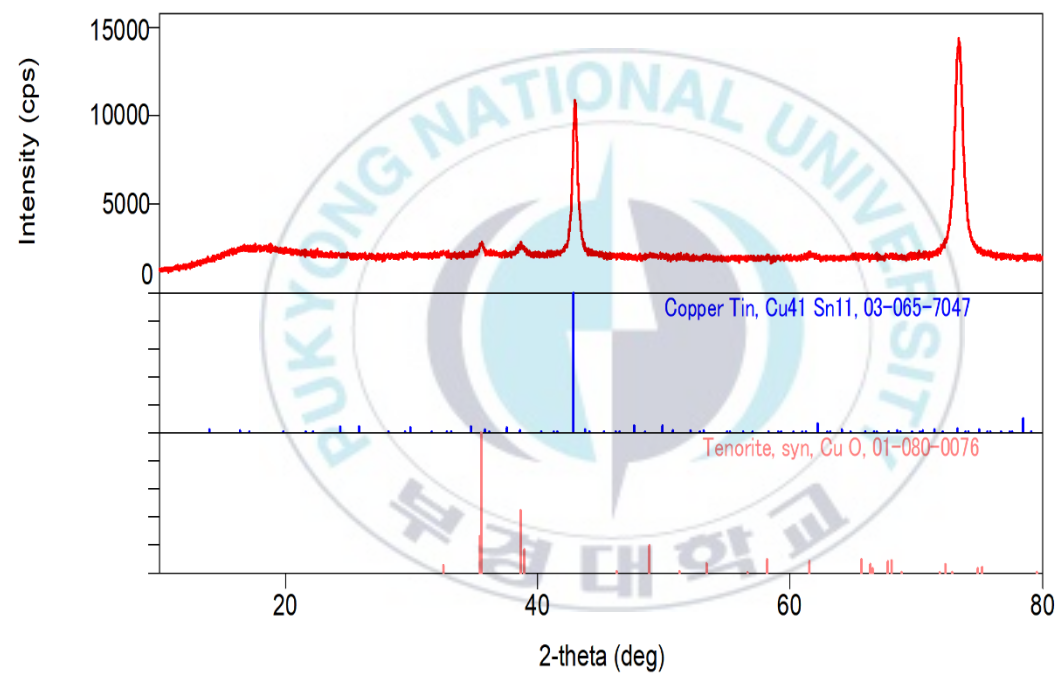


Figure 9 XRD patterns of blackened Cu strip with distinctive peaks of $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ and CuO .

V. 결 론

본 연구는 선행연구와 특허분석을 통해 카메라 렌즈 모듈의 스페이서로 사용 가능한 소재로서 흑화된 인청동을 제조하는 표준 공정과 표준 운전조건을 제시하였다는데 가장 큰 의미가 있다. 표준 조건에서 뾰족한 가시(spike)형태의 산화제2구리(CuO)층이 표면에 $\sim 5 \mu\text{m}$ 두께로 잘 형성된 것을 확인하였으며 X선 회절 분석법으로도 산화제2구리(CuO) 결정을 확인하였다. 그리고 아래와 같이 공정 운전 조건이 인청동의 흑화도에 미치는 영향을 분석해 보았다.

- (1) 공정 온도가 인청동의 흑화도에 미치는 영향을 관찰한 결과 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 범위에서는 인청동의 흑화가 무리없이 이루어짐을 알 수 있었다. 거의 모든 온도의 조합에서 $L^* < 10$ 의 품질만족(on-spec.) 조건을 달성하였다.
- (2) 전체 공정에서 활성화 공정이 가장 중요한 공정으로 판단되며 용액의 농도 조정이 중요하다. 용액의 농도를

증가하면 할수록 후공정인 흑화 공정의 산화제2구리(CuO) 결정 성장에 중심이 되는 시드(seed)가 표면에 높은 밀도로 형성되어 오히려 적절한 두께의 산화구리 피막 성장을 방해하는 것으로 보인다.

- (3) 안정제로 인산나트륨(Na_3PO_4)을 흑화 공정에 첨가하였는데, 그 첨가량이 구리의 흑화도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 분석되었으므로 최소량(예, 0.2 g)의 사용으로 경제적인 운전이 적절하다.

Reference

1. Smartphone market trend – Despite the slump in the smartphone market, the camera module market outlook is 'bright', Photonic world, *The photonic journal*.(2016) ,161,74–80
2. Noh, J. D., “Than Speed and Design… Now the Smartphone is in Camera War,” The Korea Economic Daily (2019. 10. 3).
3. Lee K. T., “The Endless Evolution of Smartphone Cameras… Do Digital Cameras Step on the mp3 Train?,” ChosunBiz (2019. 11. 25).
4. Ko, W. D., “Spacer for camera lens,” KR Patent No.10–2012–0044041 (2012).
5. Song, J. Y., “[34th Anniversary Special Feature] Little Korea Goes to Vietnam <4> Haesung Optics in the Business Transition

Point..,” Korea IT News (2016. 9. 21).

6. TEAYANG 3C CO., LTD. “Lightshielding film with excellent shading properties and method of manufacturing the same,” KR–Patent No.10–2019–0151426 (2019)

7. Hu, Y. Z., Sharangpani, R., and Tay, S.–P., “*In Situ* Rapid Thermal Oxidation and Reduction of Copper Thin Films and Their Applications in Ultralarge Scale Integration,” *J.Electrochem. Soc.*, **148**(12), G669–G675 (2001).

8. Maruyama, T., “Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from Copper Dipivaloylmethanate,” *Sol.Energ. Mat. Sol. C.*, **56**(1), 85–92 (1998).

9. Oral, A. Y., Mensur, E., Aslan, M. H., and Basaran, E., “The Preparation of Copper (II) Oxide Thin Films and the Study of Their Microstructures and Optical Properties,” *Mater.Chem.*

Phys., **83**(1), 140–144 (2004).

10. Lebbai, M., Kim, J.-K., Szeto, W. K., Yuen, M. M. F., and Tong, P., “Optimization of Black Oxide Coating Thickness as an Adhesion Promoter for Copper Substrate in Plastic Integrated-circuit Packages,” *J. Electron. Mater.*, **32**(6), 558–563 (2003).

11. Xiang, J. Y., Tu, J. P., Huang, X. H., and Yang, Y. Z., “A Comparison of Anodically Grown CuO Nanotube Film and Cu₂O Film as Anodes for Lithium Ion Batteries,” *J. Solid State Electr.*, **12**(7–8), 941–945 (2008).

12. Miley, H. A., “Copper Oxide Films,” *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(12), 2626–2629 (1937).

13. Hwang, H. I., “Processing method of black oxide of heat sink for semi-conductor,” KR Patent No. 10–2000–0017462 (2002).

14. Nam, B. W., and Chang, Y. S., “Alkali etching method and manufacturing method using the same,” KR Patent No. 10-2009-0006467 (2011).

15. Ha, H. K., “Printed circuit board and method of the same,” KR Patent No. 10-2010-0138241 (2012).

16. Kim, I. B., and Kang, B. G., “Composition for blackening Metal Thin Film,” KR Patent No. 10-2016-0098017 (2017).

17. Kim, C. J., Kim, P. S., Lee, D. S., Jeong, U. S., Choi, K. M., and Choi, K. H., “Solution for forming black oxide layer on metal thin film, method for forming black oxide layer on metal thin film of electromagnetic interference filter and metal thin film of electromagnetic interference filter formed by the same method,” KR Patent No. 100582900B1 (2006).

18. Kim., S. J., and Cho, W. J., “Semi-additive process with improved contact strength of electroplating copper layer for printed circuit board,” KR Patent No. 10-2009-0081706 (2011).

19. Mazda, M., Yoshikawa, M., and Fujimoto, T., “Electrolysis copper alloy foil and electrolysis copper alloy foil with carrier foil,” KR Patent No. 10-2014-7013943 (2019).

20. Lee, H. S., Bae, S. R, and Hong, O. W., “Lens spacer for camera and manufacturing method therefor,” KR Patent No. 10-2016-0184272 (2017)

21. Ohno, Y., “CIE Fundamentals for Color Measurements,” NIP & Digital Fabrication Conference, 2000 International Conference on Digital Printing Technologies, pp. 540-545 (2000).

22. Tepe, Bulent, and Banihan G. "Evaluation of pre-treatment processes for HRS (hot rolled steel) in powder coating." *Progress in organic coatings* 62.2 (2008): 134–144.

23. Krishnan, S., Haseeb, A., and Johan, M. R., "One Dimensional CuO Nanocrystals Synthesis by Electrical Explosion: A Study on Structural, Optical and Electronic Properties," *J. Alloy.Comp.*, 586, 360–367 (2014).

