



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0095880  
(43) 공개일자 2017년08월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C23C 18/18* (2006.01) *C23C 18/16* (2006.01)  
*C23C 22/34* (2006.01) *C23C 22/50* (2006.01)  
*C23F 1/28* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C23C 18/1837* (2013.01)  
*C23C 18/1637* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016851
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월03일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년06월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/083992
- (87) 국제공개번호 WO 2016/093145  
 국제공개일자 2016년06월16일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-251504 2014년12월12일 일본(JP)  
 JP-P-2014-251505 2014년12월12일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**도요 고탄 가부시키키가이샤**  
 일본국 도쿄도 치요다구 혼방쵸 2-12
- (72) 발명자  
**요시다, 타카히로**  
 일본 7448611 야마구치 쿠다마즈시 히가시토요이  
 1296-1 도요 고탄 가부시키키가이샤 테크니칼 리서  
 치 래버러토리 나이  
**츠루다, 토모유키**  
 일본 7448611 야마구치 쿠다마즈시 히가시토요이  
 1296-1 도요 고탄 가부시키키가이샤 테크니칼 리서  
 치 래버러토리 나이
- (74) 대리인  
**특허법인필엔은지**

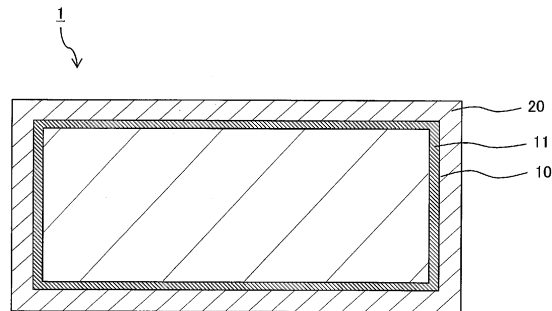
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **금속 도금 피복 스텐레스재의 제조 방법**

**(57) 요약**

스텐레스 강재(10)를 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정, 상기 산처리 공정 후의 스텐레스 강재(10)를 에칭 처리에 의해 처리하는 에칭 공정, 및 상기 에칭 공정 후의 스텐레스 강재(10)의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 가지는 금속 도금 피복 스텐레스재(1)의 제조 방법을 제공한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C23C 22/34* (2013.01)

*C23C 22/50* (2013.01)

*C23F 1/28* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

스텐레스강재를 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정;

상기 산처리 공정 후의 스텐레스강재를 에칭 처리제에 의해 처리하는 에칭 공정; 및

상기 스텐레스강재의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정;을 가지는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산처리 공정에서, 상기 스텐레스강재를 상기 산성 용액으로 처리함으로써 스텐레스강재의 표면에 상기 산성 용액으로 처리하기 전부터 존재하는 부동태막보다 저밀도의 산화막을 형성하는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산처리 공정에서 상기 스텐레스강재를 상기 산성 용액으로 처리함으로써, 상기 스텐레스강재 표면의 상기 부동태막을 포함하는 산화막을 상기 산처리 공정 전과 비교하여 증막하는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산성 용액으로서, 염산, 불화수소 암모늄, 황산 및 질산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 포함하는 용액을 이용하는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 처리제로서 질산 및 황산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 6

스텐레스강재의 표면에 생성된 산화막을 에칭제에 의해 감막하는 감막 공정;

상기 감막한 산화막을 산화 처리제에 의해 증막하는 증막 공정; 및

상기 스텐레스강재의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정;을 가지는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 에칭제로서 불화수소 암모늄, 황산, 질산 및 염산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법.

#### 청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 산화 처리제로서 질산 및 황산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 금속 도금 피복 스테레스재의 제조 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 개질 공정에서, 상기 스테레스강재를 황산 농도가 20~25체적%인 황산 수용액에 50~70℃의 온도로 5~600초 간 침지하는 처리를 행하는 금속 도금 피복 스테레스재의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 개질 공정의 후에, 상기 스테레스강재에 금속 도금 처리를 실시하는 금속 도금 공정을 더 가지는 금속 도금 피복 스테레스재의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 금속 도금 피복 스테레스재의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 커넥터, 스위치 또는 프린트 배선 기관 등에 이용되는 전기 접점 재료로서 스테레스강재의 표면에 금도금층 등의 금속 도금층이 피복된 금속 도금 피복 스테레스재나 표면 처리한 스테레스강재가 이용되고 있다.

[0003] 표면에 금속 도금층이 형성된 스테레스강재(이하, 금속 도금 피복 스테레스재라고도 한다)는 표면의 금속 도금층의 밀착성을 향상시키기 위해, 금속 도금층을 형성하기 전에 스테레스강재 상에 하지 니켈 도금을 실시하여 하지 니켈 도금층이 형성되는 것 이외에, 예를 들면 특허문헌 1에 기재와 같이 하지 니켈 도금을 실시하지 않고 스테레스강재 상에 직접 금속 도금층을 형성하는 기술도 알려져 있다. 또한, 표면 처리한 스테레스강재로서는, 예를 들면 특허문헌 2와 같이 표면에 소정의 산화막을 형성한 스테레스강재가 알려져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-004498호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-280664호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 금속 도금 피복 스테레스재에서는 표면의 금속 도금층의 두께를 너무 얇게 하면 금속 도금층의 피복률이 현저하게 저하되어 금속 도금층에 요구되는 특성을 얻을 수 없게 됨과 함께 스테레스강재가 노출되어 내식성이 저하되는 한편, 표면의 금속 도금층의 두께를 너무 두껍게 하면 비용적으로 불리해진다. 그 때문에, 금속 도금 피복 스테레스재에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 표면에 형성하는 금속 도금층에 대하여 두께를 얇고 균일하게 할 것이 요구되고 있다.

[0006] 그러나, 상기 특허문헌 1에 개시되어 있는 기술에서는 스테레스강재 상에 형성하는 금속 도금층의 두께가 불균일해져, 금속 도금층의 밀착성 및 내식성이 저하되는 문제가 있다. 즉, 스테레스강재의 표면은 공기 분위기에 노출됨으로써 자연 산화막이 생성되지만 이 산화막은 스테레스강재의 개체마다 두께가 다르고, 게다가 하나의 스테레스강재의 동일면 내에서도 두께의 편차가 있다. 상기 특허문헌 1의 기술에서는 기관으로서 이용하는 스텐

레스강재의 표면에 생성된 산화막의 편차를 고려하고 있지 않기 때문에, 스텐레스강재 상에 형성하는 금속 도금층은 산화막의 두께의 격차에 따라서 두께가 불균일해져 도금이 석출되지 않는 지점이 발생하거나 금속 도금층의 박리가 발생한다. 이에 따라, 금속 도금층의 피복률이 저하되어 내식성, 도전성 및 평활성 등의 금속 도금층에 요구되는 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0007] 또한, 상기 특허문헌 2에 개시되어 있는 기술에서는 스텐레스강재에 대한 표면 처리로서 스텐레스강재에 음극 전해 처리를 실시함으로써, 스텐레스강재 상에 소정의 산화막을 형성하여 스텐레스강재의 방식성 등을 향상시키고 있으나, 형상이 복잡하고 균일하게 통전될 수 없는 스텐레스강재나, 기재의 전기 저항이 높아 통전이 어려운 스텐레스강재를 이용하는 경우, 스텐레스강재에 대한 통전이 불균일해져, 형성되는 산화막의 두께가 불균일해지는 등의 문제가 있다.

[0008] 본 발명은, 스텐레스강재의 표면에 생성된 산화막 두께의 개체 차이나 편차에 상관없이 스텐레스강재 상에 형성하는 금속 도금층에 대하여 밀착성이 우수하고 두께가 얇고 균일하며, 금속 도금 피복 스텐레스 재료의 내식성, 도전성 및 평활성 등을 향상시킬 수 있는 금속 도금 피복 스텐레스재의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자들은 스텐레스강재에 대해 소정의 전처리를 행하고, 그 후 표면을 개질하는 처리를 실시함으로써 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명의 제1 관점에 따른 피복 스텐레스재의 제조 방법에 의하면, 스텐레스강재에 대한 전처리로서 스텐레스강재를 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정; 상기 산처리 공정 후의 스텐레스강재를 에칭 처리제에 의해 처리하는 에칭 공정; 및 상기 스텐레스강재의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정;을 가지며, 또한, 상기 전처리 후의 상기 스텐레스 강재의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 가지는 금속 도금 피복 스텐레스재의 제조방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 스텐레스강재를 상기 산성 용액으로 처리함으로써 스텐레스강재의 표면에 생성되며, 상기 산성 용액으로 처리하기 전의 부동태막보다 저밀도의 산화막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 스텐레스강재를 상기 산성 용액으로 처리함으로써, 상기 스텐레스강재의 표면의 상기 부동태막을 포함하는 산화막을 상기 산처리 공정전과 비교하여 증막하는 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 산성 용액으로서, 염산, 불화수소 암모늄, 황산 및 질산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 포함하는 용액을 이용하는 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 에칭 처리제로서 질산 및 황산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 제조 방법의 상기 개질 공정에서, 상기 스텐레스강재를 황산 농도가 20~25체적%인 황산 수용액에 50~70℃의 온도로 5~600초간 침지하는 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 개질 공정 후에 상기 스텐레스강재에 금속 도금 처리를 실시하는 금속 도금 공정을 더 가지는 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 본 발명의 제2 관점에 따른 피복 스텐레스재의 제조 방법에 의하면, 스텐레스강재에 대한 전처리로서 스텐레스강재의 표면에 생성된 산화막을 에칭제에 의해 감막하는 감막 공정; 상기 감막된 산화막을 산화 처리제에 의해 증막하는 증막 공정;을 가지며, 또한, 상기 스텐레스강재의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 가지는 금속 도금 피복 스텐레스재의 제조 방법이 제공된다.

[0018] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 에칭제로서 불화수소 암모늄, 황산, 질산 및 염산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 금속 도금 피복 스텐레스재의 제조 방법이 제공된다.

[0019] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 산화 처리제로서 질산 및 황산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 제조 방법의 상기 개질 공정에서, 상기 스텐레스강재를 황산 농도가 20~25체적%인 황산 수용액에 50~70℃의 온도로 5~600초간 침지하는 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 제조 방법에서, 상기 개질 공정 후에, 상기 스텐레스강재에 금속 도금 처리를 실시하는 금속 도금 공

정을 더 가지는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0022] 본 발명에 의하면, 스텐레스강재에 대하여 산성 용액에 의해 처리한 후, 에칭 처리제를 이용하여 의도적으로 에칭하고, 그 후 표면을 개질하는 처리를 실시하므로, 결과적으로 이용하는 스텐레스강재의 표면의 산화막의 두께가 균일화되어 스텐레스강재 상에 형성하는 금속 도금층을 밀착성이 우수하며 두께가 얇고 균일한 것으로 만들 수 있다. 이에 따라, 내식성, 도전성 및 평활성 등의 금속 도금층에 요구되는 특성이 우수한 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0023] 또는, 본 발명에 의하면, 스텐레스강재의 표면에 생성된 산화막을 에칭제에 의해 의도적으로 감막한 후, 상기 감막된 산화막을 산화 처리제에 의해 의도적으로 증막하므로, 스텐레스강재의 표면에 생성된 산화막의 두께 편차에 상관없이, 형성하는 금속 도금층에 대하여 결과적으로 밀착성이 우수하며 두께가 얇고 균일한 것으로 만들 수 있다. 이에 따라, 내식성, 도전성 및 평활성 등의 금속 도금층에 요구되는 특성이 우수한 금속 도금 피복 스텐레스강재의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1은, 본 발명의 제1 실시 형태 및 제2 실시 형태에 따른 금속 도금 피복 스텐레스강재의 단면도이다.  
 도 2는, 본 발명의 제1 실시 형태에서, 금속 도금 피복 스텐레스강재를 제조하기 위한 각 공정을 설명하기 위한 도면이다.  
 도 3은, 본 발명의 제2 실시 형태에서, 금속 도금 피복 스텐레스강재를 제조하기 위한 각 공정을 설명하기 위한 도면이다.  
 도 4는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 금속 도금 피복 스텐레스강재(1)의 접촉 저항을 측정하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 이하, 본 실시 형태의 금속 도금 피복 스텐레스강재(1)의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0026] <<제1 실시 형태>>

[0027] 제1 실시 형태의 금속 도금 피복 스텐레스강재(1)는 스텐레스강재에 대해, 우선, 전처리로서 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정 및 상기 산처리 공정 후의 스텐레스강재를 에칭 처리제에 의해 처리하는 에칭 공정을 실시한 후, 스텐레스강재의 표면을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정 및 스텐레스강재 상에 금속 도금층을 형성하는 금속 도금 공정을 행함으로써 형성되며, 도 1에 나타난 바와 같이, 스텐레스강재(10)를 피복하는 산화막(11) 상에 금속 도금층(20)이 형성되어 이루어진다.

[0028] <산처리 공정>

[0029] 우선, 제1 실시 형태에서는, 금속 도금 피복 스텐레스강재(1)의 기판이 되는 스텐레스강재(10)를 준비한다. 기판으로서 특별히 한정되지 않으며, SUS316L, SUS316, SUS304 등의 스텐레스강재를 들 수 있다. 또한, 스텐레스강재로는 마르텐사이트계, 페라이트계, 오스테나이트계 등을 들 수 있으나, 특히 오스테나이트계 스텐레스강재가 매우 바람직하다. 스텐레스강재(10)의 형상은 특별히 한정되지 않으며 사용 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있고, 예를 들면, 선 형상이나 판 형상으로 가공된 도전성 금속 부품, 판을 요철 형상으로 가공하여 이루어지는 도전성 부재, 용수철 형상이나 통 형상으로 가공된 전자 기기의 부품 등의 용도에 따라 필요한 형상으로 가공한 것을 이용할 수 있다. 또한, 스텐레스강재(10)의 길이(폭), 굵기(직경)나 두께(판두께)는 특별히 한정되지 않으며, 사용 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0030] 제1 실시 형태에서는, 이와 같이 준비한 스텐레스강재(10)에 대해 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정을 소정의 조건으로 관리하여 행한다. 제1 실시 형태에서는 산처리 공정을 행함으로써 스텐레스강재(10)의 표면에 상기 산성 용액으로 처리하기 전부터 존재하는 부동태막을 포함하는 산화막(11)을 보다 저밀도의 것으로 만들 수 있다. 이러한 저밀도의 산화막(11)을 형성하는 방법으로서, 스텐레스강재(10)를 산성 용액으로 처리함으로써 스텐레스강재(10)의 표면에 상기 산성 처리액으로 처리하기 전부터 존재하는 부동태막으로부터 특정 성분을 제거하여 상기 산화막(11)을 형성하는 방법을 들 수 있다. 한편, 특정 성분으로서 특별히 한정되지 않지만, 부동태

막중의 산화철( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ) 등을 들 수 있다. 또는, 상기 저밀도의 산화막(11)을 형성하는 방법으로서는 스텐레스강재(10)를 산성 용액으로 처리함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면에 상기 산성 용액으로 처리하기 전부터 존재하는 부동태막의 적어도 일부를 제거하고 스텐레스강재(10)의 표면에 새로운 산화막으로서 상기 산화막(11)을 형성하는 방법을 들 수 있다.

- [0031] 제1 실시 형태에서는, 이와 같은 산화막(11)을 형성함으로써, 도 2에 나타낸 바와 같이 산성 용액으로 처리하기 전부터 존재하는 부동태막을 포함하는 산화막(11)보다 두께가 두꺼운 산화막(11)이 형성되는 경우가 있으며, 이 경우에는 결과적으로 스텐레스강재(10) 표면의 산화막의 대부분이 증막된다. 도 2는 미처리의 스텐레스강재(10)가 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정, 에칭 공정, 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정 및 금속 도금 공정을 거쳐 금속 도금 피복 스텐레스재(1)가 형성되는 모습의 일례를 나타내는 도면이다. 한편, 도 2에는, 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정을 거친 스텐레스강재(10), 에칭 공정을 거친 스텐레스강재(10) 및 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 거친 스텐레스강재(10)에 대해 각각 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여, 산소(O) 및 철(Fe)의 원자 농도(at%)의 추이를 나타낸 그래프를 도시하였다. 도 2에서, 세로축은 산소(O) 또는 철(Fe)의 원자 농도를 나타내고, 가로축은 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정된 스텐레스강재(10)의 표면으로부터 깊이를 나타낸다.
- [0032] 제1 실시 형태에서는, 준비한 스텐레스강재(10)(도 2에서는 「미처리」로 기재)에 대해, 이와 같이 산성 용액과 접촉시키는 처리를 행함으로써, 도 2에 나타낸 바와 같이 표면에 산화막(11)을 형성할 수 있다. 즉, 도 2의 예에서는, 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여 얻은 그래프를 참조하면, 스텐레스강재(10)의 표면으로부터 산소(O)의 원자 농도가 철(Fe)의 원자 농도보다 작아지는 깊이까지를 산화막(11)의 두께로 한 경우, 산화막(11)의 두께는 미처리 상태에서 4.6nm였던 것이 산성 용액으로 처리하는 공정을 거침에 따라 19nm로 증막된다.
- [0033] 또한, 제1 실시 형태에서는, 상술한 바와 같이 산성 용액을 이용하여 산화막(11)을 형성함으로써 산화막(11)의 두께를 균일화할 수 있다. 즉, 미처리의 스텐레스강재(10)는, 도 2에 나타낸 바와 같이 부동태막을 포함하는 산화막(11)의 두께가 불균일하고, 그 때문에 이 부동태막이 얇은 부분은 더 산화되기 쉬운 상태이며 부동태막이 두꺼운 부분은 산화되기 어려운 상태이다. 이에 대해, 산성 용액을 이용하여 의도적으로 스텐레스강재(10)의 표면을 산화시킴으로써, 상술한 산화막(11)이 형성될 때, 스텐레스강재(10) 중 산화되기 쉬운 부분(부동태막이 얇은 부분)에 형성되는 산화막(11)의 증막이 진행되는 한편, 산화되기 어려운 부분(부동태막이 두꺼운 부분)에 형성되는 산화막(11)의 증막이 억제된다. 그 결과, 스텐레스강재(10)의 표면 전체가 동일한 정도로 산화되게 되어, 스텐레스강재(10) 상의 산화막(11)의 두께가 균일화된다고 생각된다.
- [0034] 제1 실시 형태에서는, 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정에 의해 형성된 산화막(11)은 후술하는 에칭 공정의 에칭에 의해 비교적 용이하게 제거할 수 있는 특성을 가지고 있다. 이는, 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정에 의해 형성된 산화막(11)이 셀로판 테이프로 박리 가능한 정도까지 저밀도인 것에 기인한다고 생각된다. 제1 실시 형태에서는, 이러한 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정 및 에칭 공정을 행함으로써 스텐레스강재(10) 표면의 산화막(11)의 두께를 의도적으로 균일하게 만들 수 있다. 이에 따라, 제1 실시 형태에 의하면, 얻어지는 피복 스텐레스재(1) 상에 양호한 금속 도금층(20)을 형성할 수 있게 되어, 금속 도금층(20)에 요구되는 내식성, 도전성 및 평활성 등이 우수한 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 제조할 수 있게 된다.
- [0035] 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정에서 이용하는 산성 용액으로서 특별히 한정되지 않으며, 산화막(11)을 셀로판 테이프로 박리 가능한 정도까지 밀도를 저하시킬 수 있는 것이면 무방하나, 염산, 불화수소 암모늄, 황산 및 질산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하며, 염산이 특히 바람직하다.
- [0036] 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정에서는, 상기 산성 용액의 수용액을 스텐레스강재(10)에 접촉시킴으로써 스텐레스강재(10)의 표면을 산화시킬 수 있는데, 수용액중에서의 산성 용액의 농도는 바람직하게는 1~99wt%이며, 산성 용액의 종류에 따라 사용에 적합한 농도로 조정할 수 있다. 특히, 염산 용액으로 처리하는 경우의 농도는, 바람직하게는 10~35wt%, 보다 바람직하게는 15~25wt%이다. 산성 용액의 농도를 상기 범위로 함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면을 적절히 산화시킬 수 있다.
- [0037] 스텐레스강재(10)를 산성 용액에 접촉시키는 방법으로서, 산화막(11)을 가능한한 균일한 두께로 적절히 형성할 수 있는 방법이면 무방하며, 스텐레스강재(10)를 산성 용액의 수용액에 침지하는 방법, 스텐레스강재(10)에 산성 용액의 수용액을 스프레이하는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0038] 스텐레스강재(10)를 산성 용액의 수용액에 침지하는 경우, 수용액의 온도는 바람직하게는 40~80℃, 보다 바람직

하계는 50~65℃이다. 또한, 스텐레스강재(10)를 산성 용액의 수용액에 침지하는 시간은, 바람직하게는 5~120초, 보다 바람직하게는 10~60초이다.

[0039] <에칭 공정>

[0040] 계속해서, 산처리 공정에 의해 산화막(11)을 형성한 스텐레스강재(10)에 대해, 에칭제를 접촉시킴으로써 도 2에 나타낸 바와 같이 산화막(11)을 감막하는 에칭 공정 처리를 행한다.

[0041] 제1 실시 형태에서는, 산처리 공정을 거친 스텐레스강재(10)에 대해, 이와 같이 에칭제와 접촉시키는 처리를 소정의 조건으로 관리하여 행함으로써, 도 2에 나타낸 바와 같이, 표면의 산화막(11)을 균일하게 감막할 수 있다. 즉, 도 2에 나타내는 예에서는, 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여 얻은 그래프를 참조하면, 스텐레스강재(10)의 표면으로부터 산소(O)의 원자 농도가 철(Fe)의 원자 농도보다 작아지는 깊이까지를 산화막(11)의 두께로 한 경우, 산화막(11)의 두께는 산처리 공정을 거친 상태에서는 19nm였던 것이 에칭 공정을 거침에 따라 9.2nm까지 감막된다.

[0042] 에칭 공정에서 이용하는 에칭제로서는 특별히 한정되지 않지만, 질산 및 황산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하며, 질산이 특히 바람직하다.

[0043] 에칭 공정에서는, 상기 에칭제의 수용액을 스텐레스강재(10)에 접촉시킴으로써, 스텐레스강재(10) 표면의 산화막(11)의 일부를 제거할 수 있는데, 수용액중에서의 에칭제의 농도로서는, 바람직하게는 5~30wt%, 보다 바람직하게는 10~25wt%이다. 에칭제의 농도를 상기 범위로 함으로써, 스텐레스강재(10)의 산화막(11)을 적절히 감막하여, 스텐레스강재(10) 상에 잔존하는 산화막(11)의 두께를 균일하게 할 수 있다.

[0044] 스텐레스강재(10)를 에칭제에 접촉시키는 방법으로서, 산화막(11)을 가능한한 균일한 두께로 적절히 감막할 수 있는 방법이면 무방하고, 스텐레스강재(10)를 에칭제의 수용액에 침지하는 방법, 스텐레스강재(10)에 에칭제의 수용액을 스프레이 하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0045] 스텐레스강재(10)를 에칭제의 수용액에 침지하는 경우, 수용액의 온도는 바람직하게는 20~60℃, 보다 바람직하게는 25~40℃이다. 또한, 스텐레스강재(10)를 에칭제의 수용액에 침지하는 시간은 바람직하게는 1~30초, 보다 바람직하게는 2~15초이다.

[0046] 제1 실시 형태에서는, 에칭 공정에서 산화막(11)의 일부를 제거할 때, 스텐레스강재(10)의 페라이트(스텐레스강재(10)에서 산화되지 않아 산화막(11)이 되지 않은 기체(基體) 부분)가 노출되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 즉, 스텐레스강재(10)의 페라이트가 노출되면, 노출된 부분이 공기중의 산소나 수증의 산소와 접촉하여 새로운 산화막(11)이 자연적으로 생성된다. 이와 같이 자연적으로 생성되는 산화막(11)은 두께가 불균일해지기 쉽기 때문에, 제1 실시 형태에서는 에칭 공정에서 스텐레스강재(10)의 페라이트가 노출되지 않을 정도로 산화막(11)을 감막함으로써, 스텐레스강재(10)에 새로운 산화막(11)이 자연적으로 생성되는 것이 방지되어 산화막(11)의 두께를 균일하게 할 수 있다.

[0047] <개질 공정>

[0048] 계속해서, 에칭 공정에 의해 산화막(11)의 감막을 행한 스텐레스강재(10)에 대해, 표면의 산화막(11)을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정 처리를 행한다. 제1 실시 형태에서는, 상기 개질 공정 처리를 행함으로써, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이 산화막(11)으로 피복된 스텐레스강재(10)가 얻어진다.

[0049] 금속 도금 처리에 적합한 상태로서는, 산화막(11)의 표면에서 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값(Cr/O의 몰비) 및 Cr/Fe값(Cr/Fe의 몰비)가 다음의 범위로 조정된 상태를 들 수 있다. 즉, Cr/O값이 바람직하게는 0.05~0.2, 보다 바람직하게는 0.05~0.15의 범위이다. 또한, Cr/Fe값이 바람직하게는 0.5~0.8, 보다 바람직하게는 0.5~0.7의 범위이다.

[0050] 제1 실시 형태에서, 스텐레스강재(10)의 산화막(11) 표면의 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값을 상기 범위로 제어함으로써, 산화막(11) 상에 형성되는 금속 도금층(20)의 피복률(즉, 산화막(11) 상의 금속 도금층(20)이 형성된 면에서 금속 도금층(20)에 의해 피복된 면적의 비율)이 향상되어, 밀착성 및 내식성이 우수해진다.

[0051] 한편, 제1 실시 형태에서, 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값은, 예를 들면 다음의 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 우선 산화막(11)의 표면에 대해 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)를 이용하여 측정해 산화막(11) 표면의 Cr, O 및 Fe의 원자%를 산출한다. 그리고, 산화막(11)의 표면 중 5지점에 대하여 주사형 오

거 전자 분광 분석 장치에 의한 측정을 행하고 얻어진 결과를 평균함으로써, Cr/O값(Cr의 원자%/O의 원자%) 및 Cr/Fe값(Cr의 원자%/Fe의 원자%)를 산출할 수 있다. 한편, 제1 실시 형태에서는, 주사형 오거 전자 분광 분석 장치를 이용한 측정에 의해 얻어진 피크 중 510~535eV의 피크를 Cr의 피크로 하고, 485~520eV의 피크를 O의 피크로 하고, 570~600eV의 피크를 Fe의 피크로 하여, 이들 Cr, O, Fe의 합계를 100원자%로 하여 Cr, O 및 Fe의 원자%를 측정한다.

[0052] 제1 실시 형태의 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정에서는 스테레스강재(10)의 산화막(11)에서, 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값을 상기 범위로 하는 방법으로서, 예를 들면, 에칭 공정을 거친 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 방법을 들 수 있다.

[0053] 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정에서 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 경우, 황산 수용액의 황산 농도는 바람직하게는 20~25체적%이다. 또한, 스테레스강재(10)를 침지할 때의 온도는 바람직하게는 50~70℃, 보다 바람직하게는 60~70℃이다. 또한, 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 시간은 바람직하게는 3~600초, 보다 바람직하게는 5~300초이다.

[0054] 제1 실시 형태에 의하면, 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정에서, 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 방법을 이용하는 경우, 황산 농도, 온도 및 침지 시간의 조건을 상기 범위로 함으로써, 스테레스강재(10) 표면의 산화막(11)의 일부가 제거됨과 함께, 스테레스강재(10) 상에 표면의 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값이 상술한 범위로 제어된 스테레스강재 표면을 얻을 수 있다.

[0055] 한편, 제1 실시 형태에서는 에칭 공정에 의해 산화막(11)이 감막된 스테레스강재(10)는 상술한 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 거침으로써, 통상적으로 산화막(11)이 더 감막된다. 예를 들면, 도 2에 나타내는 예에서는 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여 얻은 그래프를 참조하면, 스테레스강재(10)의 표면으로부터 산소(O)의 원자 농도가 철(Fe)의 원자 농도보다 작아지는 깊이까지를 산화막(11)의 두께로 한 경우, 산화막(11)의 두께는 에칭 공정을 거친 상태에서는 9.2nm였던 것이, 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 거침으로써 6.7nm까지 감막된다.

[0056] <금속 도금 공정>

[0057] 계속해서, 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정에 의해 개질을 행한 스테레스강재(10)에 대해 금속 도금을 실시하여 표면에 금속 도금층(20)을 형성하는 금속 도금 공정 처리를 행한다.

[0058] 한편, 금속 도금층(20)을 구성하는 금속으로서의 이하에 한정되는 것은 아니며, 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 구리(Cu), 주석(Sn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 인(P), 붕소(B) 중 어느 하나의 금속, 또는 이들 중 적어도 두 개 이상의 금속을 포함하는 합금을 들 수 있으며, 이들 중 Au, Ag, Pd 또는 Pt가 특히 바람직하다. 또한, 금속 도금층(20)을 형성하는 도금 방법은 특별히 한정되지 않으나, Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, Cu, Sn, Cr, Ni, Co, Fe, P, B 등의 염을 포함하는 도금욕을 이용하여 무전해 도금에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0059] 여기서 예를 든 Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, Cu, Sn, Cr, Ni는 모두 표준 전극 전위가 크고 귀금속이며, 접촉 저항이 낮은 공통의 성질을 가지고 있다. 그 때문에 금속 도금층(20)을 구성하는 금속으로서 상기의 어느 금속을 이용한 경우라도, 얻어지는 금속 도금 피복 스테레스재(1)는 금속 도금층(20)의 도금성, 밀착성, 내식성 및 도전성 등이 우수하다.

[0060] 한편, 금속 도금층(20)의 피복률, 즉, 산화막(11) 상의 금속 도금층(20)이 형성된 면에서 금속 도금층(20)에 의해 피복되어 있는 면적의 비율은, 바람직하게는 95%이상이다. 금속 도금층(20)의 피복률을 95% 이상으로 함으로써 금속 도금층(20)의 핀홀을 저감시킬 수 있으며, 이에 따라 핀홀을 계기로 한 금속 도금층(20)의 박리를 방지할 수 있음과 함께, 얻어지는 금속 도금 피복 스테레스재(1)에 대해 내식성 및 도전성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0061] 금속 도금층(20)을 구성하는 주된 금속으로서 금을 이용하는 경우, 형성하는 금속 도금층(20)의 두께는 바람직하게는 2~20nm이며, 보다 바람직하게는 2~10nm이다. 주로 금으로 이루어지는 금속 도금층(20)의 두께가 너무 얇으면 스테레스강재(10)의 산화막(11) 상에 균일한 금속 도금층(20)이 형성되지 않으며, 금속 도금 피복 스테레스재(1)의 내식성 및 도전성이 저하될 우려가 있다. 한편, 주로 금으로 이루어지는 금속 도금층(20)의 두께가 너무 두꺼우면 비용적으로 불리해진다.

[0062] 또한, 금속 도금층(20)을 구성하는 주된 금속으로서 은을 이용하는 경우, 형성하는 금속 도금층(20)의 두께는

바람직하게는 10~200nm이며, 보다 바람직하게는 20~100nm이다. 주로 은으로 이루어지는 금속 도금층(20)의 두께가 너무 얇으면 스텐레스강재(10)의 산화막(11) 상에 균일한 금속 도금층(20)이 형성되지 않으며, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)의 내식성 및 도전성이 저하될 우려가 있다. 한편, 주로 은으로 이루어지는 금속 도금층(20)의 두께가 너무 두꺼우면 비용적으로 불리해진다.

[0063] 또는, 금속 도금층(20)을 구성하는 주된 금속으로서 금 및 은 이외의 금속을 이용하는 경우, 형성하는 금속 도금층(20)의 두께는 바람직하게는 2~20nm이며, 보다 바람직하게는 2~10nm이다. 이러한 금속으로 이루어지는 금속 도금층(20)의 두께가 너무 얇으면 스텐레스강재(10)의 산화막(11) 상에 균일한 금속 도금층(20)이 형성되지 않으며, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)의 내식성 및 도전성이 저하될 우려가 있다. 한편, 이러한 금속으로 이루어지는 금속 도금층(20)의 두께가 너무 두꺼우면 비용적으로 불리해진다.

[0064] 이상과 같이 하여, 금속 도금 공정에 의해 스텐레스강재(10)에 금속 도금 처리를 실시하여 산화막(11) 상에 금속 도금층(20)을 형성함으로써, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 얻을 수 있다.

[0065] 제1 실시 형태에 의하면, 기재로서 준비한 스텐레스강재(10)에 대해 표면에 자연적으로 생성된 산화막(11)의 두께의 편차(즉, 스텐레스강재의 개체 차이에 기초하는 산화막(11)의 두께 편차이나, 하나의 스텐레스강재의 동일 면내에서 산화막(11)의 두께 편차)에 상관없이, 상술한 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정 및 에칭 공정에 의해 산화막(11)의 두께를 균일하게 할 수 있다. 구체적으로는, 미처리 상태의 스텐레스강재(10)에 대해 산화막(11)의 두께에 편차가 있다고 해도, 스텐레스강재(10)의 산화막(11)은 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정에 의해 형성한 후 에칭 공정에 의해 감막함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면에 생성된 산화막(11)의 두께의 개체 차이나 편차에 상관없이 균일한 두께로 조정된다.

[0066] 그리고, 제1 실시 형태에서는, 이와 같이 두께가 균일화된 산화막(11)에 대해, 상술한 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 행함으로써 산화막(11)을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 만들 수 있고, 그 후의 금속 도금 공정에서 두께가 얇고 균일한 금속 도금층(20)을 형성할 수 있게 된다.

[0067] 이에 따라, 제1 실시 형태에서는, 스텐레스강재(10)의 표면에 생성된 산화막(11)의 편차에 상관없이 두께가 균일하고 금속 도금 처리에 적합한 산화막(11)이 형성되고, 이러한 산화막(11) 상에 두께가 얇고 균일한 금속 도금층(20)이 형성된다. 그 결과, 제1 실시 형태에 의하면, 금속 도금층(20)의 밀착성 및 내식성이 우수한 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 제조할 수 있다.

[0068] 또한, 제1 실시 형태의 금속 도금 피복 스텐레스재(1)는, 상술한 바와 같이 커넥터, 스위치, 또는 프린트 배선 기판 등에 이용되는 전기 접점 재료로서 이용할 수 있으나, 연료 전지용 세퍼레이터로서 이용할 수도 있다. 연료 전지용 세퍼레이터는 연료 전지 스택을 구성하는 연료 전지 셀의 부재로서 이용되며, 가스 유로를 통해 전극에 연료 가스나 공기를 공급하는 기능 및 전극에서 발생한 전자를 집전 하는 기능을 갖는다. 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 연료 전지용 세퍼레이터로서 이용할 때, 스텐레스강재(10)에 대해서는 미리 그 표면에 연료 가스나 공기의 유로로서 기능하는 요철(가스 유로)이 형성된 것을 준비하고, 이 스텐레스강재(10)에 대해 상술한 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정, 에칭 공정, 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정 및 금속 도금 공정의 각 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 가스 유로를 형성하는 방법으로는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 프레스 가공에 의해 형성하는 방법을 들 수 있다.

[0069] 한편, 통상, 표면에 금속 도금층이 형성된 스텐레스강재를 연료 전지용 세퍼레이터로서 이용하는 경우, 연료 전지용 세퍼레이터는 연료 전지내의 고온 및 산성 분위기의 환경에 노출되기 때문에, 표면의 금속 도금층의 피복률이 낮을 때에는 기재가 되는 스텐레스강재의 부식이 조기에 진행되고, 이에 따라 스텐레스강재 표면에 생성된 부식 생성물에 의해 전기 저항값이 증가하여, 전극에서 발생한 전자를 집전하는 연료 전지용 세퍼레이터로서의 기능이 저하되는 문제가 있다.

[0070] 이에 대해, 제1 실시 형태의 금속 도금 피복 스텐레스재(1)에 의하면, 상술한 바와 같이 피복률 및 밀착성이 우수한 금속 도금층(20)이 형성되어 있기 때문에, 이러한 연료 전지용 세퍼레이터로서도 바람직하게 이용할 수 있다.

[0071] <<제2 실시 형태>>

[0072] 제2 실시 형태의 금속 도금 피복 스텐레스재(1)는 스텐레스강재(10)에 대해서, 우선 전처리로서 에칭 처리제로 처리함으로써 부동태막을 포함하는 산화막(11)을 감막하는 감막 공정 및 산화 처리제에 의해 처리함으로써 산화막(11)을 증막하는 증막 공정을 행한 후, 산화막(11)을 개질하는 개질 공정 및 스텐레스강재 상에 금속 도금층을 형성하는 금속 도금 공정을 행함에 따라 형성되며, 도 1에 나타난 바와 같이 스텐레스강재(10)를 피복함으로써

써 산화막(11) 상에 금속 도금층(20)이 형성된다.

[0073] <감막 공정>

[0074] 우선, 제2 실시 형태에서는, 금속 도금 피복 스텐레스강재(1)의 기관이 되는 스텐레스강재(10)를 준비한다. 기관으로서, 상술한 제1 실시 형태와 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0075] 제2 실시 형태에서는, 준비한 스텐레스강재(10)에 대해 표면에 자연적으로 생성된 부동태막을 포함하는 산화막(11)을 에칭에 의해 감막하는 감막 공정 처리를 소정의 조건으로 관리하여 행한다. 구체적으로는, 스텐레스강재(10)를 에칭제에 접촉시킴으로써 스텐레스강재(10) 표면의 산화막(11)의 일부를 제거하고, 도 3에 나타낸 바와 같이 산화막(11)을 감막한다. 도 3은, 미처리의 스텐레스강재(10)가, 감막 공정, 증막 공정, 개질 공정 및 금속 도금 공정을 거쳐 금속 도금 피복 스텐레스강재(1)가 형성되는 모습의 일례를 나타내는 도면이다. 한편, 도 3에는 감막 공정을 거친 스텐레스강재(10), 증막 공정을 거친 스텐레스강재(10) 및 개질 공정을 거친 스텐레스강재(10)에 대해 각각 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여 산소(O) 및 철(Fe)의 원자 농도(at%)의 추이를 나타낸 그래프를 도시하였다. 도 3에서, 세로축은 산소(O) 또는 철(Fe)의 원자 농도를 나타내고, 가로축은 스텐레스강재(10)의 표면으로부터 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정된 깊이를 나타낸다.

[0076] 제2 실시 형태에서는, 준비한 스텐레스강재(10)(도 3에서는, 「미처리」로 기재)에 대해 이와 같이 에칭제와 접촉시키는 처리를 행함으로써 도 3에 나타낸 바와 같이 표면의 산화막(11)을 감막할 수 있다. 즉, 도 3의 예에서는, 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여 얻은 그래프를 참조하면, 스텐레스강재(10)의 표면으로부터, 산소(O)의 원자 농도가 철(Fe)의 원자 농도보다 작아지는 깊이까지를 산화막(11)의 두께로 한 경우, 산화막(11)의 두께는 미처리 상태에서 4.6nm였던 것이 감막 공정을 거침에 따라 4.0nm까지 감막된다. 제2 실시 형태에서는, 감막 공정에 의해 감막된 산화막(11)은 도 3에 나타낸 바와 같이 전체적으로 두께가 감소한다.

[0077] 감막 공정에서 이용하는 에칭제로서는, 산화막(11)을 감막할 수 있는 것이면 무방하며 특별히 한정되지 않지만, 불화수소 암모늄, 황산, 질산 및 염산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하며, 불화수소 암모늄 또는 염산과 질산을 혼합한 염산과 질산의 혼산이 특히 바람직하다.

[0078] 감막 공정에서는, 상기 에칭제의 수용액을 스텐레스강재(10)에 접촉시킴으로써, 스텐레스강재(10) 표면의 산화막(11)의 일부를 제거할 수 있는데, 수용액중의 에칭제의 농도는 바람직하게는 1~99wt%이며, 산성 용액의 종류에 따라 사용에 적합한 농도로 조정할 수 있다. 특히, 불화수소 암모늄 용액으로 처리하는 경우의 농도는, 바람직하게는 1~15wt%, 보다 바람직하게는 3~5wt%이다. 에칭제의 농도를 상기 범위로 함으로써 스텐레스강재(10)의 산화막(11)을 적절히 감막할 수 있다.

[0079] 스텐레스강재(10)를 에칭에 의해 접촉시키는 방법으로서, 산화막(11)을 가능한한 균일한 두께로 적절히 감막할 수 있는 방법이면 무방하며, 스텐레스강재(10)를 에칭제의 수용액에 침지하는 방법, 스텐레스강재(10)에 에칭제의 수용액을 스프레이하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0080] 스텐레스강재(10)를 에칭제의 수용액에 침지하는 경우, 수용액의 온도는 바람직하게는 20~60℃, 보다 바람직하게는 25~50℃이다. 또한, 스텐레스강재(10)를 에칭제의 수용액에 침지하는 시간은 바람직하게는 5~600초, 보다 바람직하게는 10~120초이다.

[0081] 제2 실시 형태에서는, 감막 공정에서 산화막(11)의 일부를 제거할 때, 스텐레스강재(10)의 페라이트(스텐레스강재(10)에서 산화되지 않아 산화막(11)이 되지 않은 기체 부분)가 노출되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 즉, 스텐레스강재(10)의 페라이트가 노출되면, 노출된 부분이 공기중의 산소나 수증기의 산소와 접촉하여 새로운 산화막(11)이 자연적으로 생성된다. 이와 같이 자연적으로 생성되는 산화막(11)은 두께가 불균일해지기 쉽기 때문에, 제2 실시 형태에서는 감막 공정에서 스텐레스강재(10)의 페라이트가 노출되지 않을 정도로 산화막(11)을 감막함으로써 스텐레스강재(10)에 새로운 산화막(11)이 자연적으로 생성되는 것이 방지된다.

[0082] <증막 공정>

[0083] 계속하여, 감막 공정에 의해 산화막(11)의 증막을 행한 스텐레스강재(10)에 대해, 산화 처리제를 접촉시킴으로써 도 3에 나타낸 바와 같이 산화막(11)을 증막하는 증막 공정 처리를 행한다.

[0084] 제2 실시 형태에서는, 감막 공정을 거친 스텐레스강재(10)에 대해, 이와 같이 산화 처리제와 접촉시키는 처리를 소정의 조건으로 관리하여 행함으로써, 도 3에 나타낸 바와 같이, 산화막(11)을 증막할 수 있다. 즉, 도 3에 나타내는 예에서, 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정하여 얻은 그래프를 참조하면, 스텐레스강재

(10)의 표면으로부터 산소(O)의 원자 농도가 철(Fe)의 원자 농도보다 작아지는 깊이까지를 산화막(11)의 두께로 한 경우, 산화막(11)의 두께는 감막 공정을 거친 상태에서는 4.0nm였던 것이 증막 공정을 거침에 따라 6.2nm로 증막된다.

[0085] 제2 실시 형태에서는, 상술한 바와 같이 산화 처리제를 이용하여 산화막(11)을 증막함으로써 산화막(11)을 증막함과 함께 산화막(11)의 두께를 균일화할 수 있다. 즉, 미처리의 스테레스강재(10)는, 도 3에 나타낸 바와 같이 미처리의 스테레스강재(10)의 산화막(11)을 전체적으로 감막한 스테레스강재(10)(감막 공정 후의 스테레스강재(10))가 산화막(11)의 두께가 불균일하고, 그 때문에 산화막(11)이 얇은 부분은 더욱 산화되기 쉬운 상태가 되고 산화막(11)이 두꺼운 부분은 산화되기 어려운 상태가 되었다. 이에 대해, 산화 처리제를 이용하여 의도적으로 스테레스강재(10)의 표면을 산화시킴으로써 스테레스강재(10) 중 산화되기 쉬운 부분(산화막(11)이 얇은 부분)의 산화막(11)의 증막이 진행되는 한편, 산화되기 어려운 부분(산화막(11)이 두꺼운 부분)은 증막이 억제된다. 그 결과, 스테레스강재(10)의 표면 전체가 동일한 정도로 산화되어, 스테레스강재(10) 상의 산화막(11)의 두께가 균일화된다.

[0086] 제2 실시 형태에서는, 상술한 감막 공정 및 증막 공정을 행함으로써 스테레스강재(10)의 표면의 산화막(11)의 두께를 의도적으로 균일하게 할 수 있다. 이에 따라, 제2 실시 형태에 의하면, 얻어지는 피복 스테레스강재(1) 상에 양호한 금속 도금층(20)을 형성할 수 있게 되어 금속 도금층(20)의 밀착성 및 내식성이 우수한 금속 도금 피복 스테레스강재(1)를 제조할 수 있다.

[0087] 증막 공정에서 이용하는 산화 처리제로서는, 산화막(11)을 적절히 증막할 수 있는 것이면 무방하며 특별히 한정되지 않지만, 질산 및 황산 중 어느 1종 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하며, 질산이 특히 바람직하다.

[0088] 증막 공정에서는, 상기 산화 처리제의 수용액을 스테레스강재(10)에 접촉시킴으로써 스테레스강재(10)의 표면을 산화시킬 수 있는데, 수용액중에서의 산화 처리제의 농도는 바람직하게는 5~25wt%, 보다 바람직하게는 15~20wt%이다. 산화 처리제의 농도를 상기 범위로 함으로써 스테레스강재(10)의 표면을 적절히 산화시킬 수 있다.

[0089] 스테레스강재(10)를 산화 처리제로 접촉시키는 방법으로서, 산화막(11)의 두께가 가능한한 균일해지도록 산화막(11)을 증막할 수 있는 방법이면 무방하며, 스테레스강재(10)를 산화 처리제의 수용액에 침지하는 방법, 스테레스강재(10)에 산화 처리제의 수용액을 스프레이하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0090] 스테레스강재(10)를 산화 처리제의 수용액에 침지하는 경우, 수용액의 온도는 바람직하게는 20~60℃, 보다 바람직하게는 25~40℃이다. 또한, 스테레스강재(10)를 산화 처리제의 수용액에 침지하는 시간은 바람직하게는 1~30초, 보다 바람직하게는 2~15초이다.

[0091] <개질 공정>

[0092] 계속해서, 증막 공정에 의해 산화막(11)의 증막을 행한 스테레스강재(10)에 대해, 상술한 제1 실시 형태와 동일하게 하여 표면의 산화막(11)을 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정 처리를 행한다. 제2 실시 형태에서는 개질 공정 처리를 행함으로써, 도 1 및 도 3에 나타낸 바와 같이 산화막(11)으로 피복된 스테레스강재(10)가 얻어진다.

[0093] 금속 도금 처리에 적합한 상태로서는, 산화막(11) 표면의 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값(Cr/O의 몰비) 및 Cr/Fe값(Cr/Fe의 몰비)이 다음의 범위로 조정된 상태를 들 수 있다. 즉, Cr/O값이 바람직하게는 0.05~0.2, 보다 바람직하게는 0.05~0.15의 범위이다. 또한 Cr/Fe값이 바람직하게는 0.5~0.8, 보다 바람직하게는 0.5~0.7의 범위이다.

[0094] 제2 실시 형태에서는, 스테레스강재(10)의 산화막(11) 표면의 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값을 상기 범위로 제어함으로써, 산화막(11)상에 형성되는 금속 도금층(20)의 피복률(즉, 산화막(11) 상의 금속 도금층(20)이 형성된 면에서 금속 도금층(20)에 의해 피복된 면적의 비율)이 향상되어 밀착성 및 내식성이 우수해진다.

[0095] 한편, 제2 실시 형태에서, 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값은, 예를 들면 다음의 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 우선, 산화막(11)의 표면에 대해 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)를 이용하여 측정해 산화막(11) 표면의 Cr, O 및 Fe의 원자%를 산출한다. 그리고, 산화막(11)의 표면 중 5지점에 대해 주사형 오거 전자 분광 분석 장치에 의한 측정을 행하여, 얻어진 결과를 평균함으로써 Cr/O값(Cr의 원자%/O의 원자%) 및 Cr/Fe값(Cr의 원자%/Fe의 원자%)를 산출할 수 있다. 한편, 제2 실시 형태에서는 주사형 오거 전자 분광 분석 장

치를 이용한 측정에 의해 얻어진 피크 중, 510~535eV의 피크를 Cr의 피크로 하고, 485~520eV의 피크를 O의 피크로 하고, 570~600 eV의 피크를 Fe의 피크로 하여, 이들 Cr, O, Fe의 합계를 100원자%로 하여 Cr, O 및 Fe의 원자%를 측정한다.

- [0096] 제2 실시 형태의 개질 공정에서는, 스테레스강재(10)의 산화막(11)에서, 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값을 상기 범위로 하는 방법으로서, 예를 들면, 증막 공정을 거친 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 방법을 들 수 있다.
- [0097] 개질 공정에서 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 경우, 황산 수용액의 황산 농도는 바람직하게는 20~25체적%이다. 또한, 스테레스강재(10)를 침지할 때의 온도는 바람직하게는 50~70℃, 보다 바람직하게는 60~70℃이다. 또한, 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 시간은 바람직하게는 3~600초, 보다 바람직하게는 5~300초이다.
- [0098] 제2 실시 형태에 의하면, 개질 공정에서 스테레스강재(10)를 황산 수용액에 침지하는 방법을 이용하는 경우, 황산 농도, 온도 및 침지 시간의 조건을 상기 범위로 함으로써, 스테레스강재(10) 표면의 산화막(11)의 일부가 제거됨과 함께 스테레스강재(10) 상에 표면의 오거 전자 분광 분석에 의한 Cr/O값 및 Cr/Fe값이 상술 한 범위로 제어된 스테레스강재 표면을 얻을 수 있다.
- [0099] 한편, 제2 실시 형태에서는 증막 공정에 의해 산화막(11)이 증막된 스테레스강재(10)는 상술한 개질 공정을 거침에 따라, 통상, 산화막(11)이 감막된다. 예를 들면, 도 3에 나타내는 예에서는 주사형 오거 전자 분광 분석 장치(AES)에 의해 측정해 얻은 그래프를 참조하면, 스테레스강재(10)의 표면으로부터 산소(O)의 원자 농도가 철(Fe)의 원자 농도보다 작아지는 깊이까지를 산화막(11)의 두께로 한 경우, 산화막(11)의 두께는 증막 공정을 거친 상태에서는 6.2nm였던 것이 개질 공정을 거침에 따라 2.7nm까지 감막된다.
- [0100] <금속 도금 공정>
- [0101] 계속해서, 개질 공정에 의해 개질을 행한 스테레스강재(10)에 대해, 상술한 제1 실시 형태와 동일하게 하여 금속 도금을 실시하여 표면에 금속 도금층(20)을 형성하는 금속 도금 공정 처리를 행한다. 금속 도금 공정에 의해 스테레스강재(10)에 금속 도금 처리를 실시하여 산화막(11) 상에 금속 도금층(20)을 형성함으로써, 금속 도금 피복 스테레스재(1)를 얻을 수 있다.
- [0102] 제2 실시 형태에 의하면, 기관으로서 준비한 스테레스강재(10)에 대해 표면에 자연적으로 생성된 산화막(11)의 두께의 편차(즉, 스테레스강재의 개체 차이에 기초하는 산화막(11)의 두께 편차나 하나의 스테레스강재의 동일한 면 내에서의 산화막(11)의 두께 편차)에 상관없이, 감막 공정 및 증막 공정에 의해 산화막(11)의 두께를 균일하게 할 수 있다. 구체적으로는, 미처리 상태의 스테레스강재(10)에 대해, 산화막(11)의 두께에 편차가 있다고 해도 스테레스강재(10)의 산화막(11)은 감막 공정에 의해 감막된 후 증막 공정에 의해 증막됨으로써, 스테레스강재(10)의 표면에 생성된 산화막(11)의 두께의 개체 차이나 편차에 상관없이, 균일한 두께로 조정된다.
- [0103] 그리고, 제2 실시 형태에서는 이와 같이 두께가 균일화된 산화막(11)에 대해, 상술한 개질 공정을 행함으로써 산화막(11) 금속 도금 처리에 적합한 상태로 만들 수 있으며, 그 후의 금속 도금 공정에서 두께가 얇고 균일한 금속 도금층(20)을 형성할 수 있게 된다.
- [0104] 이에 따라, 제2 실시 형태에서는 스테레스강재(10)의 표면에 생성된 산화막(11)의 편차에 상관없이 두께가 균일하고 금속 도금 처리에 적합한 산화막(11)이 형성되고, 이러한 산화막(11) 상에 두께가 얇고 균일한 금속 도금층(20)이 형성된다. 그 결과, 제2 실시 형태에 의하면 금속 도금층(20)의 밀착성 및 내식성이 우수한 금속 도금 피복 스테레스재(1)를 제조할 수 있다.
- [0105] 또한, 제2 실시 형태의 금속 도금 피복 스테레스재(1)는 상술한 제1 실시 형태와 마찬가지로, 커넥터, 스위치 또는 프린트 배선 기관 등에 이용되는 전기 접점 재료로서 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 연료 전지용 세퍼레이터로서 이용할 수도 있다. 제2 실시 형태의 금속 도금 피복 스테레스재(1)에 의하면, 상술한 바와 같이 피복률 및 밀착성이 우수한 금속 도금층(20)이 형성되기 때문에, 연료 전지용 세퍼레이터로서도 매우 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0106] 실시예
- [0107] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.
- [0108] 한편, 실시예 및 비교예에서 얻어진 금속 도금 피복 스테레스재(1)의 평가 방법은 이하와 같다.

- [0109] <접촉 저항값의 측정>
- [0110] 금속 도금 피복 스텐레스재(1)에 대해, 도 4에 나타내는 측정계를 이용하여 접촉 저항값의 측정을 행하였다. 한편, 도 4에 나타내는 측정계는 2매의 금속 도금 피복 스텐레스재(1)와 금도금 피복된 구리 전극(2), 전압계(3) 및 전류계(4)로 구성된다. 접촉 저항값의 측정은, 구체적으로 우선, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 폭 20mm, 길이 20mm, 두께 0.1mm의 크기로 가공하고, 도 4에 나타낸 바와 같이 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 2매 겹친 것을 금도금 피복된 구리 전극(2)에 의해 양측에서 끼워 고정함으로써, 도 4에 나타내는 측정계로 만들었다. 계속해서, 금도금 피복된 구리 전극(2)에 일정한 하중을 가하면서, 저항계(히오킨텐키사제, 밀리오움 하이테스터 3540)를 이용하여 시험편의 접촉 저항값을 측정하였다.
- [0111] 《실시에 1》
- [0112] 우선, 스텐레스강재(10)로서 SUS316L의 관을 준비하였다. 계속해서, 준비한 스텐레스강재(10)에 대해 수세 및 탈지한 후, 염산 농도 20wt%의 염산 수용액에 온도 60℃, 침지 시간 60초의 조건으로 침지하는 처리(산성 용액으로 처리하는 산처리 공정 처리)를 행함으로써 스텐레스강재(10)의 표면에 산화막(11)을 형성하였다.
- [0113] 계속해서, 산화막(11)을 형성한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 질산 농도 20wt%의 질산 수용액에 온도 30℃, 침지 시간 3초의 조건으로 침지하는 처리(에칭 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 감막하였다.
- [0114] 그 후, 산화막(11)을 감막한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 황산 농도 25체적%의 황산 수용액에, 온도 70℃, 침지 시간 5초의 조건으로 침지하는 처리(금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 개질하였다.
- [0115] 그리고, 산화막(11)을 개질한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 무전해 팔라듐 합금 도금욕을 이용하여 38℃, pH5.5, 4분간의 조건으로 무전해 도금하는 처리(금속 도금 공정 처리)를 행함으로써 산화막(11) 상에 두께 약 40nm의 금속 도금층(20)을 형성하여 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 얻었다.
- [0116] 계속해서, 얻어진 금속 도금 피복 스텐레스재(1)에 대해, 상술한 방법에 따라 접촉 저항의 측정을 행하였다. 또한, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 온도 250℃의 환경에서 1시간 보관하는 열처리를 실시하고, 다시 접촉 저항의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0117] 《실시에 2》
- [0118] 우선, 스텐레스강재(10)로서 SUS316L를 준비하였다. 계속해서, 준비한 스텐레스강재(10)에 대해 수세 및 탈지한 후, 불화수소 암모늄 농도 3wt%의 불화수소 암모늄 수용액에 온도 30℃, 침지 시간 60초의 조건으로 침지하는 처리(감막 공정 처리)를 행함으로써 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 감막하였다.
- [0119] 계속해서, 산화막(11)을 감막한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 질산 농도 20wt%의 질산 수용액에 온도 30℃, 침지 시간 3초의 조건으로 침지하는 처리(증막 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 증막하였다.
- [0120] 그 후, 산화막(11)을 증막한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 황산 농도 25체적%의 황산 수용액에 온도 70℃, 침지 시간 5초의 조건으로 침지하는 처리(개질 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 개질하였다.
- [0121] 그리고, 산화막(11)을 개질한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 무전해 팔라듐 합금 도금욕을 이용하여, pH5.5, 38℃, 4분간의 조건으로 무전해 도금하는 처리(금속 도금 공정 처리)를 행함으로써, 산화막(11) 상에 두께 약 40nm의 금속 도금층(20)을 형성하여 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 얻었다.
- [0122] 계속해서, 얻어진 금속 도금 피복 스텐레스재(1)에 대해, 상술한 방법에 따라 접촉 저항의 측정을 행하였다. 또한, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 온도 250℃의 환경에서 1시간 보관하는 열처리를 실시하고, 다시 접촉 저항의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0123] 《실시에 3》
- [0124] 우선, 스텐레스강재(10)로서 SUS316L를 준비하였다. 계속해서, 준비한 스텐레스강재(10)에 대해 수세 및 탈지한 후, 염산 농도 18wt%와 질산 농도 1wt%의 염산과 질산을 혼합한 수용액에 온도 40℃, 침지 시간 15초의 조건으로 침지하는 처리(감막 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 감막하였다.

- [0125] 계속해서, 산화막(11)을 감막한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 질산 농도 20wt%의 질산 수용액에 온도 30℃, 침지 시간 3초의 조건으로 침지하는 처리(증막 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 증막하였다.
- [0126] 그 후, 산화막(11)을 증막한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 황산 농도 25체적%의 황산 수용액에 온도 70℃, 침지 시간 5초의 조건으로 침지하는 처리(개질 공정 처리)를 행함으로써, 스텐레스강재(10)의 표면의 산화막(11)을 개질하였다.
- [0127] 그리고, 산화막(11)을 개질한 스텐레스강재(10)를 수세한 후, 무전해 팔라듐 합금 도금욕을 이용하여 pH5.5, 38℃, 4분간의 조건으로 무전해 도금 처리(금속 도금 공정 처리)를 행함으로써, 산화막(11) 상에 두께 약 40nm의 금속 도금층(20)을 형성하여 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 얻었다.
- [0128] 계속해서, 얻어진 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 온도 250℃의 환경에서 1시간 보관하는 열처리를 실시하여, 상술한 방법에 따라 접촉 저항의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0129] 《비교예 1》
- [0130] 스텐레스강재(10)를 염산 수용액에 침지하는 처리(산성 용액으로 처리하는 산처리 공정 처리)를 행하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 금속 도금 피복 스텐레스재를 제작하고, 마찬가지로 접촉 저항의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

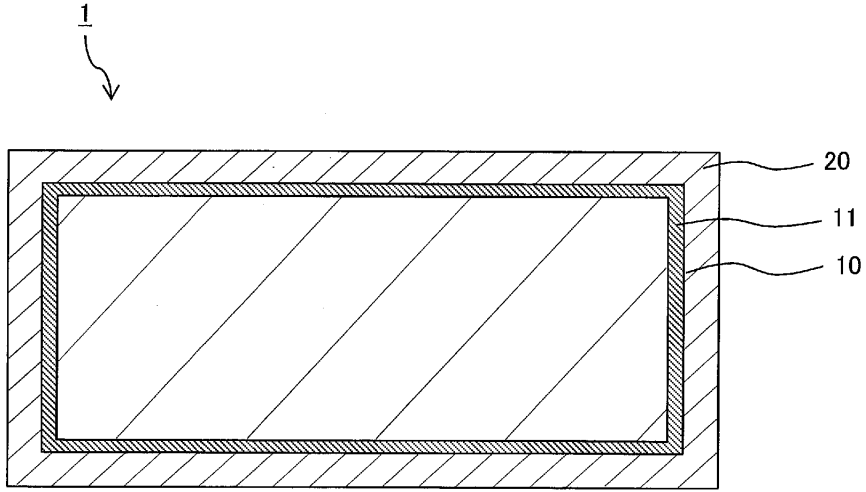
	열처리전 접촉저항(mΩ)	열처리후 접촉저항(mΩ)
실시예 1	4.1	4.1
실시예 2	5.4	6.1
실시예 3	-	4.0
비교예 1	5.8	60.1

- [0131]
- [0132] 표 1의 결과로부터, 상술한 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정, 예칭 공정 및 금속 도금 처리에 적합한 상태로 개질하는 개질 공정을 거쳐 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 제작한 실시예 1에서는, 열처리 전의 접촉 저항값과 열처리 후의 접촉 저항값이 모두 4.1mΩ이며, 열처리를 가하여도 접촉 저항값이 변화되지 않는 것이 확인되었다. 또한, 표 1의 결과로부터 상술한 감막 공정, 증막 공정 및 개질 공정을 거쳐 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 제작한 실시예 2에서는, 열처리 전의 접촉 저항값이 5.4mΩ인데 대해, 열처리 후의 접촉 저항값이 6.1Ω이며, 열처리를 가하여도 접촉 저항값이 거의 변화하지 않는 것이 확인되었다. 마찬가지로 표 1의 결과로부터, 상술한 감막 공정, 증막 공정 및 개질 공정을 거쳐 금속 도금 피복 스텐레스재(1)를 제작한 실시예 3에서는 열처리 후의 접촉 저항값이 4.0mΩ이며, 열처리를 가하여도 접촉 저항값이 낮은 것이 확인되었다. 한편, 금속 도금 피복 스텐레스재(1)에서, 금속 도금층(20)의 형성이 불충분하고 스텐레스강재(10)의 일부가 노출되어 있는 경우에는 열처리에 의해 스텐레스강재(10)의 노출 부분에 산화크롬이나, 산화철이 형성되어 금속 도금 피복 스텐레스재(1)의 접촉 저항값은 상승하게 된다. 이에 대해, 실시예 1 및 실시예 2의 금속 도금 피복 스텐레스재(1)는 열처리를 가한 경우에도 접촉 저항값이 상승하지 않았기 때문에, 스텐레스강재(10)가 노출되지 않고 양호하게 금속 도금층(20)이 형성되었음이 확인되었다. 또한, 실시예 3의 금속 도금 피복 스텐레스재(1)는 열처리를 가한 경우라도 낮은 접촉 저항값을 유지하기 때문에, 스텐레스강재(10)가 노출되지 않고 양호하게 금속 도금층(20)이 형성되었음이 확인되었다.
- [0133] 한편, 표 1의 결과로부터, 산성 용액으로 처리하는 산처리 공정을 거치지 않고 금속 도금 피복 스텐레스재를 제작한 비교예 1에서는, 열처리 전의 접촉 저항값이 5.8mΩ인데 대해, 열처리 후의 접촉 저항값이 60.1mΩ이며, 열처리에 의해 접촉 저항값이 증가된 것이 확인되었다. 이에 따라, 산성 용액으로 처리하는 공정을 거치지 않고 제작된 금속 도금 피복 스텐레스재(1)는 스텐레스강재(10)의 노출에 기인하는 접촉 저항값의 상승을 보이기 때문에, 금속 도금층(20)의 형성이 불충분한 것이 확인되었다.
- [0134] 1…금속 도금 피복 스텐레스재 10…스텐레스강재

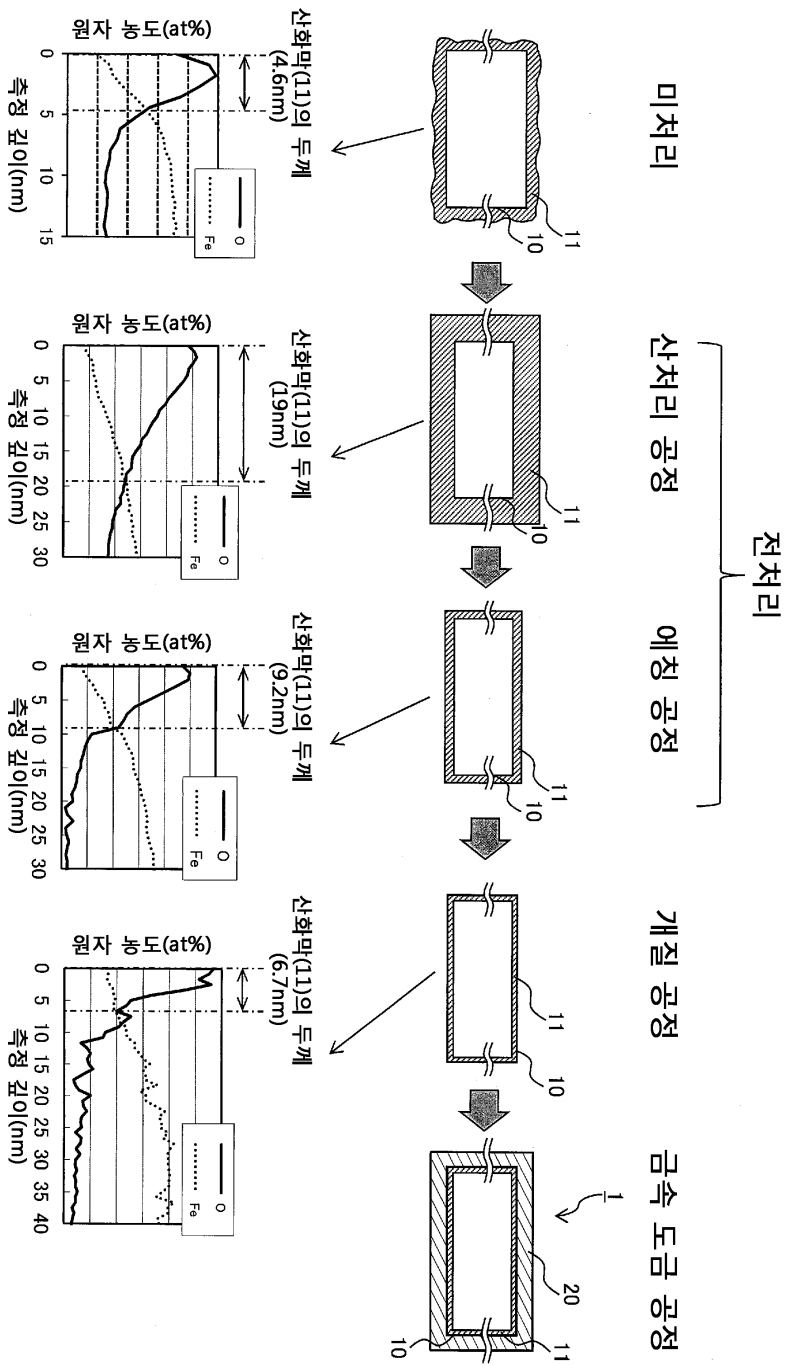
[0135] 11...산화막 20...금속 도금층

도면

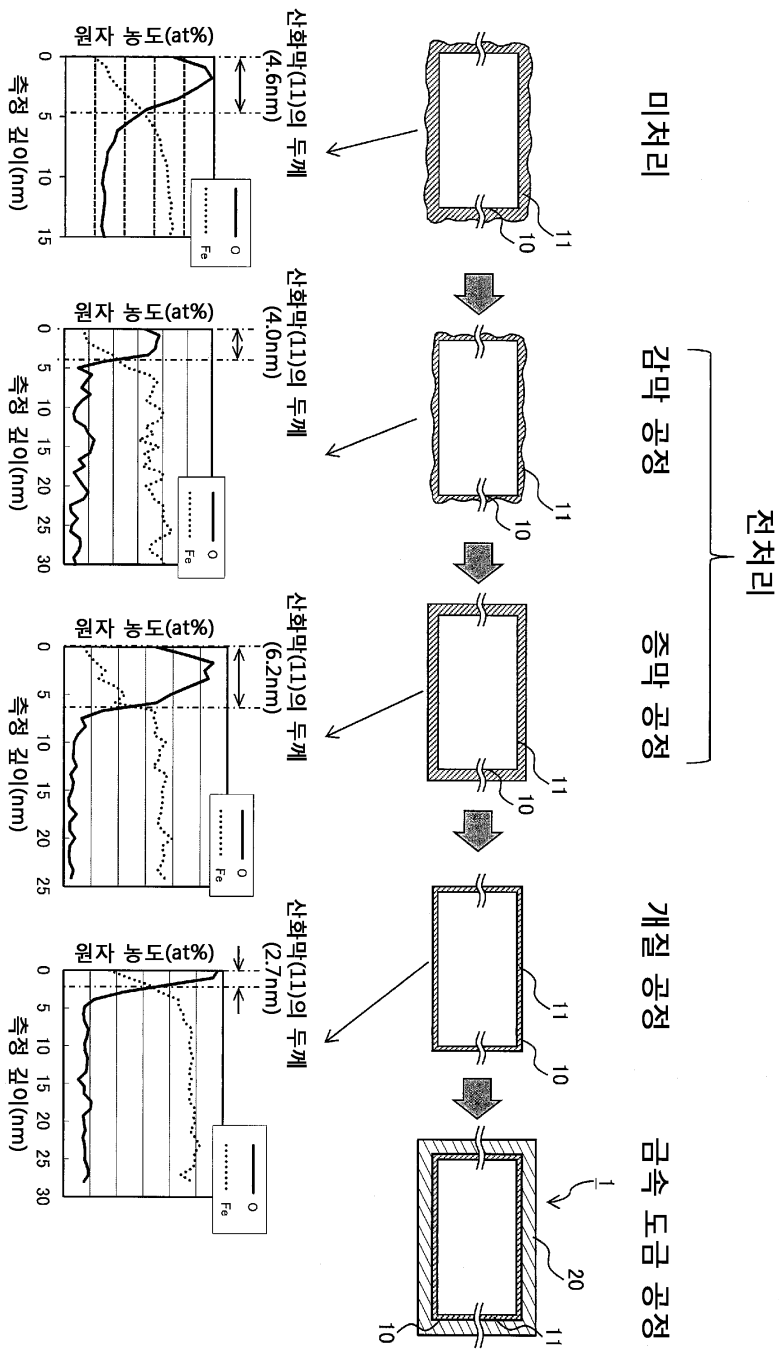
도면1



도면2



도면3



도면4

