

무전해 도금 코팅 공정을 이용한 은 박막의 두께 변화에 따른 트라이볼로지 특성[§]

이 현대* · 김 대은*†

* 연세대학교 기계공학부

Tribological Characteristics of Silver Electroless-Plating Process According to Thicknesses Variation

Hyun-Dai Lee* and Dae-Eun Kim*†

* School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

(Received July 6, 2012 ; Revised October 19, 2012 ; Accepted October 25, 2012)

Key Words: Electroless-Plating, Friction, Roughness, Thickness, Wear.

초록: 본 연구에서는 무전해 도금 코팅방법을 이용하여 생성한 Ag 박막의 기계적 특성을 고찰하였다. 이 코팅방법은 화학적 반응을 통해 금속박막을 기판 위에 형성할 수 있는 공정으로써 비교적 간단하고 경제적이며 전기도금과 비교했을 때 도체뿐만 아니라 부도체에도 적용할 수 있다는 유리한 장점이 있다. 따라서 반도체에서부터 기계부품에 이르기까지 산업 전반에 걸쳐 다양하게 적용되고 있는 코팅방법이다. 본 연구에서는 무전해 도금 공정의 변수에 따라 형성되는 Ag 박막의 기계적 특성을 파악하는데 중점을 두었다. 특히, 무전해 도금방법을 이용해 제작한 코팅 시편에 대해 도금시간에 따른 거칠기 및 두께에 대한 분석을 실시하였으며 AFM, SEM, Tribotester 와 같은 장비를 이용하여 트라이볼로지적 특성을 규명하였다.

Abstract: In this study, the tribological characteristics of silver films that were deposited on a glass substrate by electroless plating were investigated. The electroless-plating method has many notable advantages. It is easy and economical to obtain solid films using this coating process, and it can be applied to both nonconducting and conducting substrates. In this study, silver was selected as the electroless-plating material because it is one of the most common materials used as a solid lubricant. The mechanical properties of silver electroless-plated specimens were investigated for various coating conditions. The thickness of the coating could be controlled by varying the electroless-plating time. The properties of the coatings were investigated using AFM, SEM, and a tribotester.

- 기호설명 -

- λ : 엑스레이의 파장
- θ : 회절 각도
- β_L : 로렌짜안 넓이
- D : 그레인 크기

1. 서론

최근 마이크로 시스템의 개발 및 응용기술에 관

한 관심이 날로 증가하고 있고 다양한 디바이스들이 개발되고 있다. 그러나 아직까지 여러 문제점으로 인하여 실질적 제작 후 구동에 있어 많은 어려움을 겪고 있다. 특히 Micro-Electro-Mechanical-Systems(MEMS) 분야에서 마찰로 인한 전력의 손실과 마모로 인한 부품의 파손이 문제로 대두되고 있다.⁽¹⁻³⁾ 이런 문제점이 발생하는 원인은 접착력, 점성, 내부오염, 높은 온도 및 진공 등 제한적 사용환경에 의해 달라지기 때문이다.^(2,4) 지난 수년간 이런 문제를 해결하기 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 대표적인 예로는 자기조립 분자막(SAM)⁽²⁾을 이용한 연구이다. 이 박막은 표면을 소수성화 시켜 표면에너지를 줄여 stiction 이나 마찰

[§] 이 논문은 2012년도 대한기계학회 생산 및 설계공학부분 춘계학술대회(2012. 6. 26-27., 대전컨벤션센터) 발표논문임.

† Corresponding Author, kimde@yonsei.ac.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

계수의 감소를 통해 디바이스의 마모를 방지하는 효과가 있다. 또 다른 방법인 기체상 윤활(VPL)⁽³⁾은 액체를 미립자 형태로 기체화시켜 표면에 흡착시키므로 인해 작은 양으로 액체 윤활제와 같은 높은 효율을 내고자 연구되고 있다. 앞서 언급한 방법과는 달리 본 연구에서는 다양한 조건에서도 활용도가 높고 고체윤활제로 사용되고 있는 은에 대해 기초 연구를 진행하였다. 특히, 본 연구에서는 소프트 재질 중의 하나인 은의 박막 형성을 위해 무전해 도금방법을 채택하였다. 무전해 도금방법은 다른 박막 증착 방법인 화학 기상 증착법(CVD), 물리 기상 증착법(PVD), sputtering 과⁽⁵⁾ 같은 방법과는 달리 비교적 고가 장비에 대한 의존도가 낮고 경제적이며 산업 전반에 다목적으로 사용되는 방법이다.⁽⁶⁾ 이에 은박막 재료의 특성과 우수한 코팅방법을 활용하여 다양한 조건에서의 특성에 대해 분석하고자 하였다.

2. 시편 제작 및 분석

2.1 시편 제작

무전해 도금방법으로 유리(Soda lime glass) 시편에 은 박막을 증착하기 전에 Fig. 1 에서 보이듯이 oxidation, sensitization, activation 과 같은 3 가지 전처리 과정을 수행하였다. 무전해 도금을 하기 위해서는 전처리 과정이 중요하다. 본 연구에서는 Table 1 과 같은 용액을 사용하여 박막을 제작하였다.

Table 1 Pretreatment process before electroless-plating

Pretreatment	
Oxidation	
Sulfuric acid/Nitric acid	1 : 3 ratio (wt%)
Sensitization	
Tin(2) Chloride	0.1 M
Hydro Chloric acid	0.1 M
Activation	
Palladium Chloride	0.001 M
Hydro Chloric acid	0.2 M

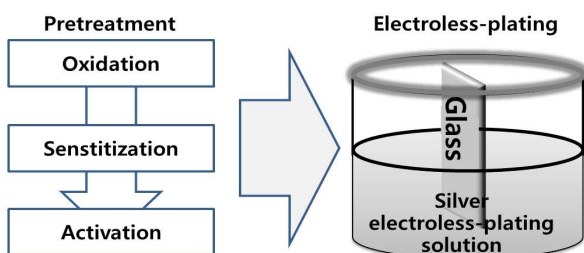


Fig. 1 Schematic of electroless-plating process

첫 번째 전처리는 산화막을 제거하는 oxidation 과정으로 황산(H₂SO₄)과 질산(HNO₃)을 1:3 비율로 섞은 용액에 시편을 담근 후 증류수로 세척한다. 이후 두 번째는 sensitization 과정으로 석출되는 촉매 활성금속의 미립자를 표면 각 부분에 일률적으로 환원 분포시키기 위하여 진행되는 절차로 염화 주석(2)(SnCl₂) 0.1 M 과 염산(HCl) 0.1 M 을 섞은 뒤 시편을 2 분 정도의 시간 동안 넣은 후 증류수에 세척한다. 마지막으로 진행되는 activation 과정은 촉매로서 작용하는 미립자를 피도금체 표면에 부착시킴으로 반응을 일으켜 시편과 도금 막의 밀착성을 향상시키는 절차로 염화 팔라듐(PdCl₂) 0.001 M, 염산(HCl) 0.2 M 을 혼합하여 위 전처리 과정에서 진행된 것과 동일하게 용액에 넣은 후 증류수에 세척한다.

본격적인 무전해 은도금을 진행하기 위해 Table 2 와 같이 은 용액과 환원액 2 가지 용액을 준비하였다. 첫 번째는 은 용액으로 질산은 0.875 g 과 증류수 15 mL 을 섞는다. 그 후 수산화 나트륨 0.625g 과 증류수 15 mL 를 섞은 후 앞서 만든 질산은용액과 섞는다. 이때 용액의 색이 혼탁해지면서 침전물이 발생하게 되는데 암모니아용액을 조금씩 넣어가면서 침전물이 없어지고 용액이 투명해질 때까지 섞어준다. 이렇게 제작된 은 용액을 장시간 방치해 두면 질화 은이 만들어지면서 화학 반응을 보이기 때문에 취급에 주의가 필요하다. 또한, 두 번째는 화학적 반응의 촉진을 위한 환원액으로서 포도당 1.36 g 과 주석산 0.12 g 을 증류수 30 mL 에 넣고 침전물이 없어질 때까지 섞어준다. 이후 알코올 3 mL 를 추가하여 섞어 준다. 위의 과정으로 제작된 은 용액과 환원액을 1:1 비율로 섞어 주게 되면 즉각적으로 화학적 반응이 이루어지고 석출되는 은이 유리 시편의 표면에 흡착되게 되면서 Fig. 2 와 같은 표면을 가지는 박막이 시편에 형성되게 된다.

Table 2 Solutions for electroless-plating process

Electroless-plating solution	
Silver solution	
Silver Nitride	0.875g / 15 mL
Sodium Hydroxide	0.625g / 15 mL
Ammonia	-
Reduction solution	
Dextrose Anhydrous	1.36 g
Tartaric acid	0.12 g
Alcohol	3 mL
Water	30 mL

2.2 시편 분석

마찰 마모 실험 전에 표면에 대한 분석을 위해 도금시간에 따라 제작되기 전에 시편의 단차를 측정하기 위하여 Fig. 3(1)과 같이 시편 일부를 마스크 처리하여 Fig. 3(2)~(4)의 순서대로 무전해 도금 후 마스크를 떼어내어 도금된 면과 그렇지 않은 면을 형성시켰다. 이렇게 제작된 시편에 대해 Atomic Force Microscopy(AFM) 장비를 이용하여 Fig. 4 와 같이 두께를 측정하였다.

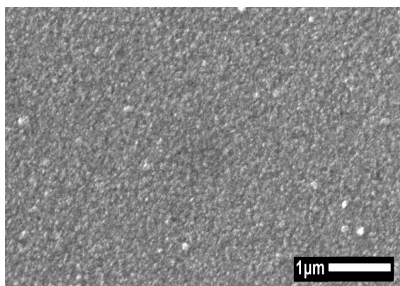


Fig. 2 SEM image of specimen coated by electroless-plating

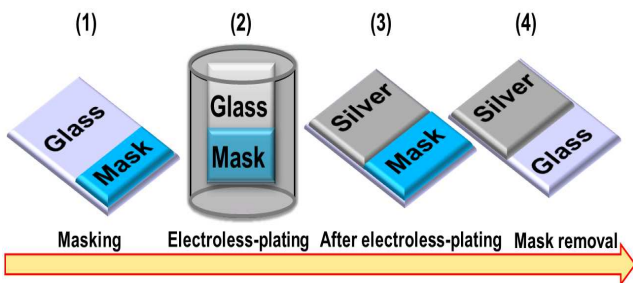


Fig. 3 Thickness measurement of specimens made by using electroless-plating method

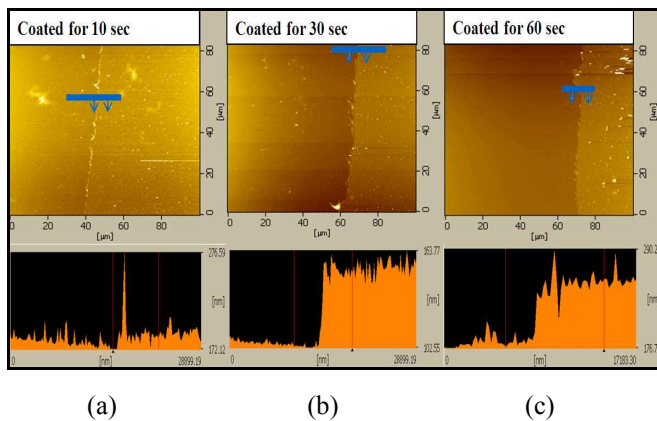


Fig. 4 Thickness of silver electroless-coated specimens for (a) 10 sec(12.5 nm), (b) 30 sec(46 nm) and (c) 60sec(76 nm)

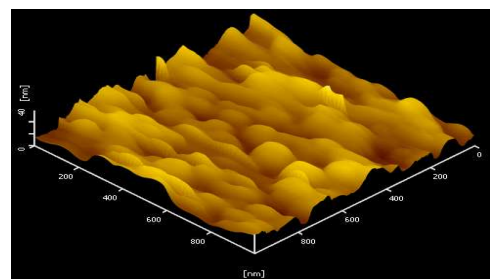
무전해 도금시간에 따라 10 초, 30 초, 60 초 동안 코팅된 시편의 두께는 각각 12.5 nm, 46 nm, 76 nm 정도가 되는 것을 확인할 수 있었다. 두 번째 grain size 에 대해서는 X-ray diffraction(XRD)을 이용하여 분석하여 나온 값을 peak-fitting procedure 를 거쳐 식(1)을 이용하여 Table 3 과 같은 그레인 의 크기 값을 계산할 수 있었다.

$$D = \lambda / \beta_L \cdot \cos\theta \quad (1)$$

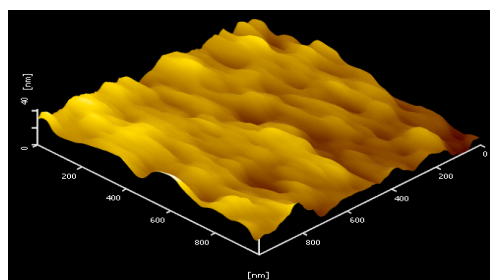
마지막으로 AFM 장비를 이용하여 Fig. 5 와 같은 표면의 형태와 거칠기에 대해 분석하였다. 이

Table 3 Grain size of electroless-coated specimens

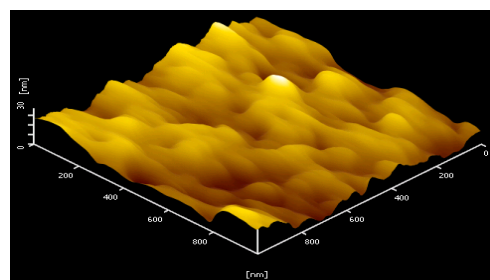
Plating time (Thickness)	10 sec (12.5 nm)	30 sec (46 nm)	60 sec (76 nm)
Grain size	5.81 nm	20.21 nm	24.5 nm



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 Morphology of silver electroless-coated specimens for (a) 10 sec(12.5 nm), (b) 30 sec(46 nm) and (c) 60sec(76 nm)

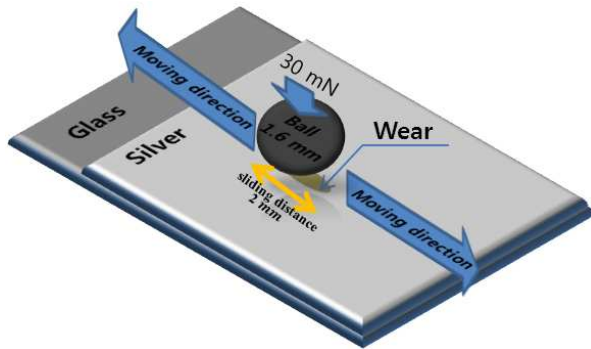


Fig. 6 Schematic of tribotest configuration

3 가지 시편의 center line average 와 peak to valley 거칠기는 Fig. 3(a)는 7.02 nm 와 58.53 nm, Fig. 3(b)는 5.16 nm 와 41.79 nm 이며 마지막 Fig. 3(c)는 5.39 nm 와 37.01 nm 로 측정되었다.

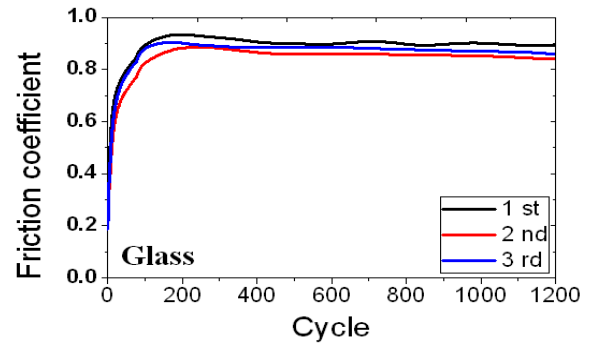
3. 실험 방법 및 실험 조건

본 연구에서는 은 박막의 효과와 특성을 트라이볼로지적 관점에서 알아보기 위해서 무전해 도금으로 제작된 시편과 도금되지 않은 유리 시편을 준비하였고 이런 4 가지 시편에 대해 우선적으로 마찰 실험을 진행하였다. 이 실험을 하기 위해 사용된 장비는 CETR 사의 UMT-2 마찰 시험기이며 Fig. 6 과 같이 왕복 직선 운동을 하는 마찰 실험을 진행하였다. 사용된 상대 면으로는 stainless steel 304 재질의 지름 1.6 mm 볼을 선택하였다. 이때 가해진 하중은 30 mN으로 2 mm/sec 의 속도로 1200 cycle 을 운동시켰다. 또한, 신뢰성 있는 데이터를 확보하기 위하여 섭씨 28 도, 습도 34 %와 class 100 의 고정된 조건에서 시편당 3 번씩 반복 실험하였다.

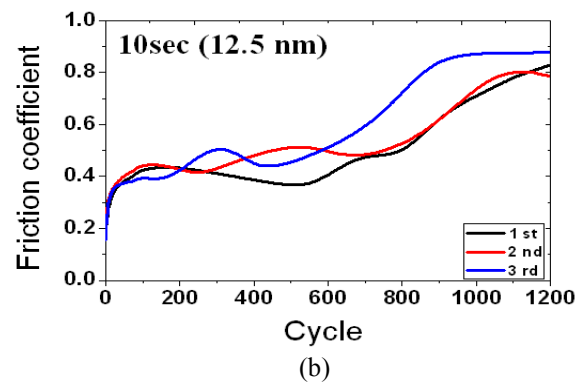
4. 실험 결과 및 고찰

4.1 마찰 실험 결과

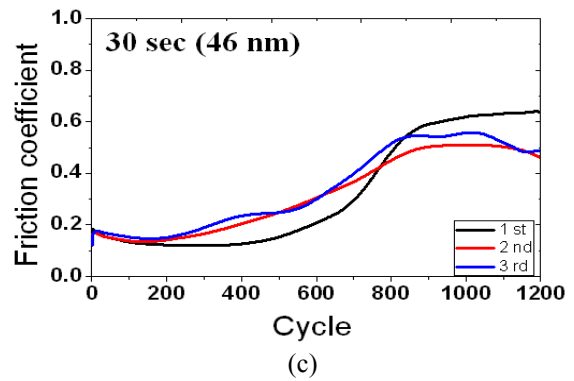
앞서 언급한 시험 조건을 토대로 은 박막의 효과와 특성에 대해 알아보기 위해 진행된 마찰실험에서 Fig. 7 과 같은 마찰계수 그래프를 얻을 수 있었다. Fig. 7(a)에서 볼 수가 있듯이 코팅되지 않은 유리 시편은 초기부터 큰 마찰계수를 나타내며 0.9 정도의 높은 값을 초기 상태에서부터 시작하여 실험이 끝나는 시점까지 계속 유지하였다. 은도금 된 3 가지 시편들을 비교해 보았을 때 0.2-0.4 의 초기 마찰계수 값을 나타내며 실험이 진행됨에 따라 값이 점차 증가함을 확인할 수 있었다. 은도금 된 시편 중 10 초 동안 도금된 시편은 초기부터 0.4 정도의 비교적 높은 값을 가지기 시작



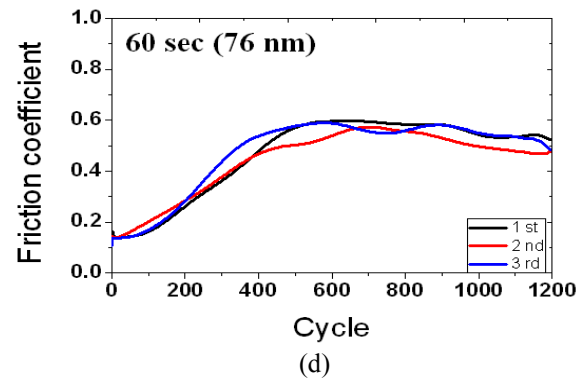
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7 Friction coefficient of specimens coated by using electroless-plating : (a) glass, specimens coated for (b) 10 sec(12.5 nm), (c) 30 sec(46 nm) and (d) 60 sec(76 nm)

하였으며 실험의 마지막에는 유리 시편과 비교하여 거의 비슷한 마찰계수 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 초기에 비슷한 마찰계수 값을 나타내는 30 초와 60 초 동안 도금된 시편은 초기 값과 후반 최종 0.55 정도의 값을 가지는 것은 비슷하였으나 두 시편의 마찰계수 값이 증가하는 시점이 다르다는 것을 확인할 수 있었다. 각 시편 Fig. 7(c)와 Fig. 7(d)에서 볼 수 있듯이 30 초 동안 도금된 시편은 대략 300 cycle 이후부터 마찰계수 값이 증가 됨을 보였고, Fig. 7(d)와 같이 60 초 동안 도금된 시편은 대략 50 cycle 이 지나면서부터 급격히 마찰계수가 증가 됨을 확인할 수 있었다.

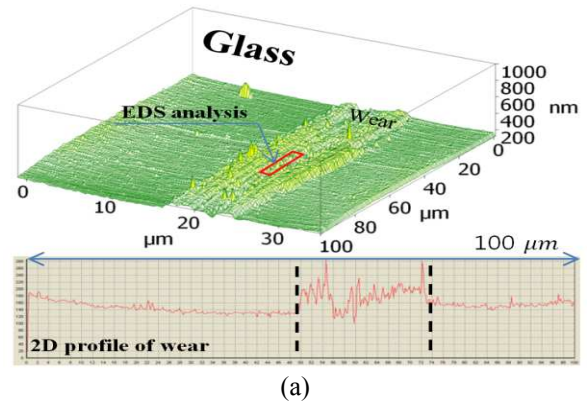
마모 특성을 파악하기 위하여 성분 분석기인 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)를 이용하여 마모된 부분을 고찰하였다. 마찰실험 후 은 성분이 Table 4 에서와같이 10 초 동안 도금된 시편에서는 나타나지 않았기 때문에 1000 cycle 이후에서부터는 유리와 같은 마찰 특성을 보인 것으로 판단된다. 또한, 30 초와 60 초 동안 도금된 시편의 경우는 성분이 마지막까지 발견되었기 때문에 마지막까지 0.55 정도의 마찰 계수 값을 나타내고 이 두 시편의 마찰계수의 차이는 두께와 grain size 에 의해 달라졌을 것이라고 사료된다.

마모 분석을 위하여 AFM 을 이용하여 Fig. 8 과 같은 마모트랙의 이미지를 얻었다. 먼저 Fig. 8 의 2d profile 을 분석한 결과 은도금 된 3 가지 시편의 마모 체적은 Table 4 에서 볼 수 있듯이 10 초, 60 초, 30 초 도금된 시편 순으로 마모가 적게 발생한 것을 확인할 수 있었다.

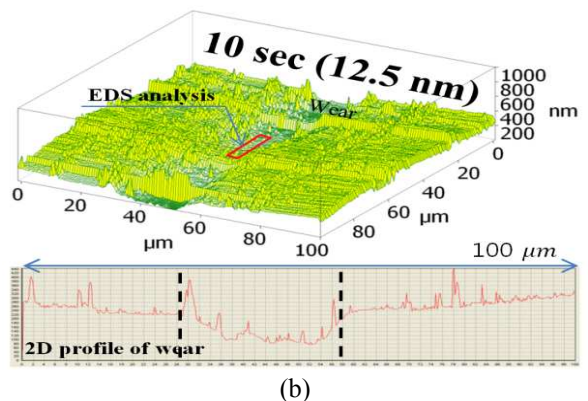
유리 시편의 경우에는 Fig. 8(a)와 같이 EDS 분석 결과 다른 시편들과는 달리 Fe 성분이 검출되어 볼이 마모되었다는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 마모된 stainless steel 볼이 유리에 흡착되어 2d profile 의 형상이 다른 시편들과는 다르게 나타났다. 이 4 가지 시편은 결과적으로 접촉하는 영역의 은 박막의 특성에 따라 마찰계수 변화와 마모 특성 변화가 발생 된다고 판단된다.

Table 4 Wear characteristics with respect to specimens coated by using electroless-plating.

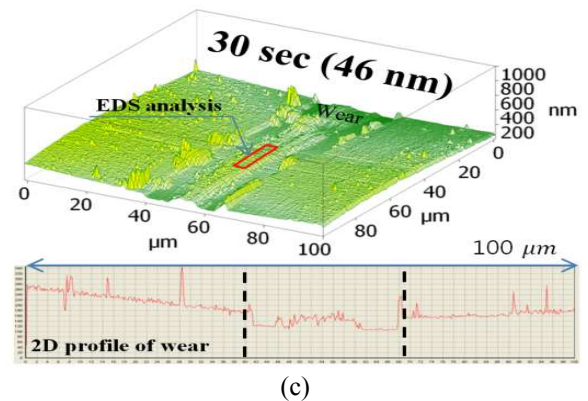
Plating time (Thickness)	10 sec (12.5 nm)	30 sec (46 nm)	60 sec (76 nm)
Wear analysis by EDS	Ag 0 wt%	Ag 1.03 wt%	Ag 9.36 wt%
Cross section area of wear	7.42 μm^2	4.22 μm^2	4.30 μm^2



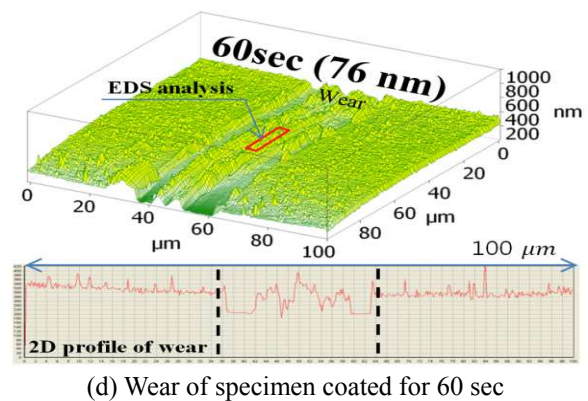
(a)



(b)



(c)



(d) Wear of specimen coated for 60 sec

Fig. 8 Wear analysis of specimens using AFM after friction test: (a) glass, specimens coated for (b) 10 sec (12.5 nm), (c) 30 sec (46 nm) and (d) 60 sec (76 nm)

5. 결 론

본 연구는 무전해 도금을 이용하여 증착한 은 박막의 효과와 기계적 특성에 대해 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다. 먼저 무전해 도금 시간이 증가함에 따라 두께와 grain size 가 함께 증가하였다. 또한, 거칠기의 경우 center line average 의 변화는 미소했으나 Peak to valley 거칠기는 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이후 무전해 도금을 이용하여 은 코팅된 시편과 유리 시편의 마찰 실험 결과에서 마찰계수의 값이 최대 4 배 이상 차이가 나는 것을 확인할 수 있었으며, 시편의 마모분석에서도 30sec(46 nm)동안 무전해 도금된 시편이 가장 좋은 특성을 보였다. 이 결과는 은의 고체 윤활특성에서 비롯된다고 판단된다. 나머지 도금되지 않은 유리 시편의 경우 다른 시편들과는 달리 stainless steel 볼의 마모를 유발하는 특성을 보였다. 위 실험의 결과를 종합해 보았을 때 은박막의 특성 및 존재의 여부가 마찰 및 마모 실험에 많은 영향을 미친다는 것을 확인하였고, 최적화된 코팅의 두께가 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 우수한 특성이 있는 박막 특성을 연구 개발하는 데 도움이 될 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2012 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. 2012-0001232)

참고문헌

- (1) Ku, I. S. Y., Reddyhoff, T., Holmes, A. S. and Spikes, H. A., 2011, "Wear of Silicon Surfaces in MEMS," *Wear*, Vol. 271, pp. 1050~1058.
- (2) Kim, S. H., Asay, D. A. and Dugger, M. T., 2007, "Nanotribology and MEMS," *Nanotoday*, Vol. 2, No. 5, pp. 22~29.
- (3) Kim, H. J., Jang, C. E., Kim, D. E., Kim, Y. K., Choa, S. H., Hong, S., 2009, "Effects of Self-Assembled Monolayer and PFPE Lubricant on Wear Characteristics of Flat Silicon Tips," *Tribology Letters*, Vol. 34, No. 1, pp. 61~73.
- (4) Miyake, S., Shindo, T. and Saito, Y., 2011, "Low Friction wear Resistant Electroconductive Gold and Silver Nanoperiod Multilayer Solid Lubricant Films," *Tribology-Materials. Surfaces & Interfaces*, Vol. 5, No. 3, pp. 114~120.
- (5) Shancham-Diamand, Y., Inberg, A., Sverdlov, Y. and Croitoru, N., 2000, "Electroless Silver and Silver with Tungsten Thin Film for Microelectronics and Microelectromechanical System Applications," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 9, pp. 3345~3349.
- (6) Inberg, A., Bogush, V., Croitoru, N. and Shacham-Diamand, Y., 2007, "Electrochemical Study of the Mechanism of Ag(W) Electroless Deposition," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 1, pp. 1~4.
- (7) Park, H. k., Yoon, J. K. and Kim, K., 2006, "Novel Fabrication of Ag Thin Film on Glass for Efficient Surface-Enhanced Raman Scattering," *American Chemical Society*, Vol. 22, pp. 1626~1629.
- (8) Tong, H., Zhu, L., Li, M. and Wang, C., 2003, "Electroless Silver Deposition on Si(100) Substrate Based on the Seed Layer of Silver Itself," *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 2473~2477.
- (9) Sasaki, S., 2010, "Environmentally Friendly Tribology (Eco-Tribology)," *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 24, pp. 67~71.
- (10) Sung, I. H. and Kim, D. E., 1996, "Experimental Study of Fundamental Friction and Wear Characteristics of Pure Metals," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 19, pp. 600~604.
- (11) Kim, H. J. and Kim, D. E., 2009, "Nano-scale Friction : A Review," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 10, No. 2, pp. 141~151.
- (12) Sung, I. H., Lee, H. S. and Kim, D. E., 2003, "Effect of Surface Topography on the Frictional Behavior at the Micro/Nano-Scale," *Wear*, Vol. 254, pp. 1019~1031.
- (13) Shacham-Diamand, Y., Inberg, A., Sverdlov, Y. and Croitoru, N., 2000, "Electroless Silver and Silver with Tungsten Thin Films for Microelectronics and Microelectromechanical System Applications," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147, pp. 3345~3349.
- (14) Deepthi, B., Barshilia, H. C., Rajam, K. S., Konchady, M. S., Pai, D. M., Sankar, Jagannathan. and Kvit, A. V., 2010, "Structure, Morphology and Chemical Composition of Sputter Deposited Nanostructured Cr-Ws₂ Solid Lubricant Coatings," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 565~574.
- (15) Feng, Y. and Yuan, H., 2004, "Electroless Plating of Carbon Nanotubes with Silver," *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 3241~3243.
- (16) Braun, O. M., 2008, "Phenomenological Theory of Kinetic Friction for the Solid Lubricant Film," *Physica*

Scripta, Vol. 78, pp. 1~13.

- (17) Kim, D. E., Kim, C. L., and Kim, H. J., 2011, "A Novel Approach to Wear Reduction of Micro-

Components by Synthesis of Carbon Nanotube-Silver Composite Coating," *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, Vol. 60, pp. 599~602.