

## 마찰부식 방지를 위한 Ni-P-PTFE 코팅의 적용

홍진원<sup>†</sup> · 이근우\* · 배규식  
수원대학교 전자재료공학과  
\*한양대학교 신소재공학부

## Application of Ni-P-PTFE Coatings for Preventing Fretting Corrosion

Jin-Won Hong<sup>†</sup>, Keun-Woo Lee and Kyoo-Sik Bae

Dept of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon, Suwon, 445-743, Korea  
Dept of Advanced Materials Engineering, The Hanyang University, Seoul, 100-791, Korea

(2006년 4월 5일 받음, 2006년 7월 5일 최종수정본 받음)

**Abstract** Au/Ni coatings are widely used in the electrical interconnect system, such as connectors, sockets and wire crimps. But due to repeated mechanical contacts, fretting corrosion occurs and causes a rapid increase in resistance. As an attempt to resolve these problem, application of Ni-P-PTFE to replace Ni undercoats was proposed, for which basic materials properties of Ni-P-PTFE coatings for preventing fretting corrosion was examined in this study. The Ni-P-PTFE coatings were formed by electroless Ni plating and PTFE coating followed by the heat-treatment. PTFE particles were found to be uniformly distributed in the Ni-P matrix. The Ni-P-PTFE coatings showed the excellent anti-adherent property with the contact angle of 104.3°, microhardness of 144.3 Hv comparable to that of Ni-P, and electric conductivity equivalent to that of Ni-P.

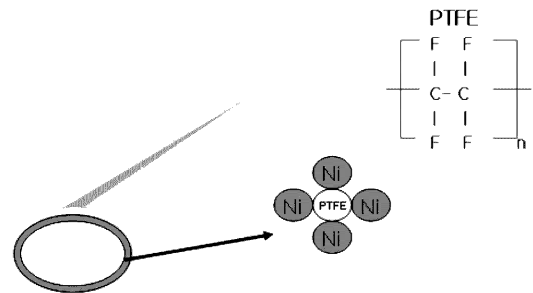
**Key words** Ni-P-PTFE coating, electrical connection, Mechanical contact, contact angle, microhardness.

### 1. 서 론

커넥터, 소켓, wire crimp 등은 전기·전자장치의 전기적 접속에 사용되는 필수적인 부품이다. 이들 부품의 접속단자인 핀(pin)은 주로 Cu계 합금을 사용하며, 부식방지를 위하여 Ni과 Au를 순차적으로 도금한다. Au/Ni 도금은 PCB나 lead frame의 납땀할 금속 단자 또는 패드 부에도 통상 사용되는 표면처리 방법으로 Au(0.2-1.0  $\mu\text{m}$ )는 산화방지층으로, Ni(5-10 m)는 납땀성을 향상하고 기지층의 Cu 확산을 방지하기 위한 것이다.<sup>1)</sup> 그런데 이들 접속부품들은 계속적인 기계적 접촉을 하는 동안 경도가 낮은 Au층은 파손되어 없어지고, 하부의 Ni층이 대기에 노출되어 산화된다. 동시에, 접촉하고 있는 반대쪽 부품의 표면에서 떨어져 나온 금속 파편(debris)이 이 Ni 층에 달라붙는 과정이 반복되는 마찰부식(fretting corrosion)이 일어난다.<sup>2)</sup> 그 결과 전기저항이 증가하여 접속에 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위하여 윤활유를 바르거나 Au 도금층에 Ni이나 Co를 첨가하여 경도를 늘리는 방법이 시도되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나, 이러한 합금도금도 고온에서 첨가원소들이 산화하여 접촉저항을 증가시키고, 수직접촉(vertical contact)의 경우에는 경도가 충분하지 못

하며 반복 사용시 파손되어 벗겨지는 문제점을 피할 수 없다. 그런데, Au 도금층 대신에 Ni 층을 보강하여 마찰부식에 대처하는 방안은 아직도 시도된 바가 없다.

한편, 무전해 Ni-P 도금은 내부식성, 내마모성, 균일한 도금 두께, 공정의 용이성 등의 장점을 가지고 있어 이러한 특성을 전자부품의 표면처리에 널리 사용되고 있다. 여기에 PTFE(polytetrafluoroethylene, teflon) 입자를 분산시켜 복합도금을 하면 PTFE의 장점을 보강할 수 있다.<sup>3,5)</sup> PTFE는 C, F을 위주로 한 고분자재료(Fig. 1)로서 화학적으로 안정되고 비교적 융점이 높으며(325°C) 표면에너지(surface energy)가 매우 낮아(18.6 mN/m) 다른 물질이 달라붙지 않는 비접착(non-stick or anti-adherent) 특성이



**Fig. 1.** Ni-P-PTFE Inner Coating and Structural Formula of PTFE.

<sup>†</sup>E-Mail : quilkani@suwon.ac.kr

뛰어난 물질이다. 따라서, Ni-P-PTFE는 내부식성과 내마모성이 우수하며 이물질이 잘 부착되지 않는 장점이 있기 때문에 자동차나 항공기의 내열 코팅, 반도체 제조장비 배관(Fig. 1)의 내부식성 코팅, 공정장비의 내오(antifouling) 코팅 등으로 사용되고 있다.

본 연구는 커넥터와 같은 접속부품의 표면처리에 사용되는 기존의 Ni 도금층을 Ni-P-PTFE 코팅으로 대체가 가능한지를 검증하기 위한 기초 물성의 확보를 위하여 시도되었다. 본 연구에서는 Ni 도금액에 PTFE 분말을 혼합하여 동시 도금하는 기존의 방법과 Ni 무전해 도금위에 PTFE를 코팅한 후 열처리를 통해 분산하는 방법을 사용하였다. 이렇게 형성된 Ni-P-PTFE 합성 코팅막의 결정구조, 화학조성, 접촉각, 경도, 면저항 등을 측정하여 기존의 무전해 Ni-P 도금막 및 PTFE 코팅막의 물성과 비교하여 대체가능성을 평가하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험의 기판으로는 구리 판재를 사용하였다. 도금을 하기 전 구리 판재를 10×10×0.35 mm 크기로 자르고 불순물 및 자연 산화막 제거를 위하여 이소프로필 알코올(IPA)(5 min), 아세톤(Aceton)(5 min), DI:HF=100:1 (2 min) 용액에서 초음파 세척하였다. 이어서 HNO<sub>3</sub>(Vol 30%)로 표면을 에칭하고 HCl(35%)90 ml/l + Catalst (50 ppm) Bath에서 20°C에서 1분간 표면 활성화를 시킨 후 다시 DI water를 이용하여 세정 하는 전처리 과정을 밟았다. 이렇게 전처리한 기판을 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 주된 구성으로 하는 Bath에 넣어 PH 4-5, 70°C를 유지한 상태에서 10분간 무전해 도금하였다. PTFE 코팅은 DINAKIN 공업의 PTFE emulsion(TS-7800)을 에칭한 시편위에 도포한 후 드라이오븐(120°C에서 50분간)에서 건조시켜 형성하였다.<sup>4)</sup> 한편, Ni-P-PTFE 합성 코팅은 위의 과정을 단일 도금욕을 형성한 후 드라이오븐에서 120°C 50분간 열처리하여 형성하도록 시도하였다. 이렇게 형성한 3종류(Ni-P, PTFE, Ni-P-PTFE)의 코팅막에 대하여 XRD(X-Ray Diffractometry), SEM(Scanning Electron Microscopy), EDS(Energy Dispersive Spectrometry), AES(Auger Electron Microscopy)로 화학조성 및 미세구조를 관찰하고, 접촉각측정기(DSA10)으로 접촉각을 측정하여 non-stick 특성을 분석하고, 미세경도기(MHT2104)로 경도를 측정(100gf Load)하고, 4-point probe로 면저항을 측정하여 전기적 특성을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 XRD를 이용하여 각각의 코팅막의 결정성을 분석한 결과이다. Fig. 2(a)에서 무전해 Ni-P 도금막은

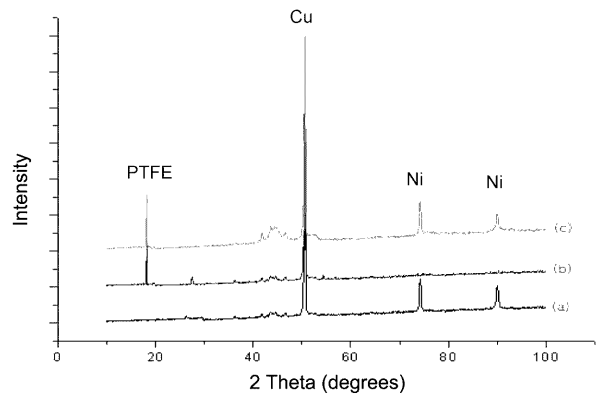


Fig. 2. XRD patterns of (a) Electroless Ni, (b) PTFE and (c) Ni-P-PTFE coatings.

Cu 결정과 더불어 Ni 피크를 나타내어 결정화된 Ni이 도금되었음을 확인 할 수 있고, Fig. 2(b)에서는 18°와 21°에서 PTFE 피크가 관찰되어 역시 결정성을 가진 PTFE가 도포되었음을 알 수 있다. 한편 Fig. 2(c)에서는 PTFE 피크와 더불어 Ni 피크도 함께 나타나 Ni과 PTFE가 혼합되어 코팅되었음을 확인시켜 주었다.<sup>5)</sup> 따라서, 본 연구에서와 같이 Ni을 도금하고 그 위에 PTFE를 코팅한 후 열처리하는 방법을 사용하여도 Ni과 PTFE가 혼합하여 단일층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다. 이 사실은 Fig. 3의 AES 분석과 Fig. 4와 (Table 1)의 표면 EDS 분석을 통해 더 확실하게 할 수 있었다. Fig. 3에서 Ni-P-PTFE 코팅막의 깊이 방향 조성은 Ni과 더불어 PTFE의 주성분인 C, F가 일정한 비를 두고 나타나 한 개의 코팅막내에 Ni과 PTFE가 균일하게 혼합되어 있음을 보여준다. 한편, (Table 1)의 표면 EDS 분석결과에서 Ni-P 도금층(Fig. 4(a))은 Ni이 함유량은 60.5 at.%이고 표면이 거칠게 관찰되었다. PTFE 코팅층(Fig. 4(b))에서는 EDS 분석시 시편에 carbon 코팅의 영향으로 C의 함

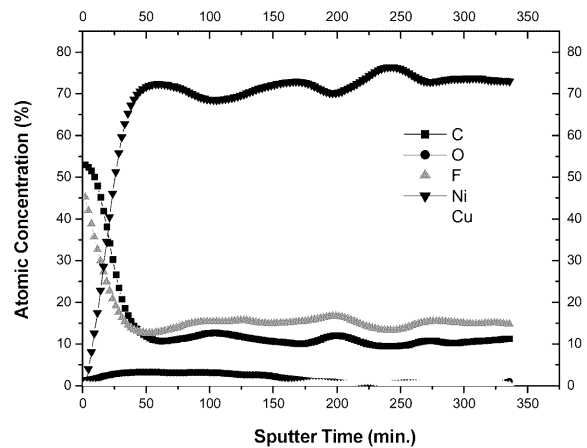
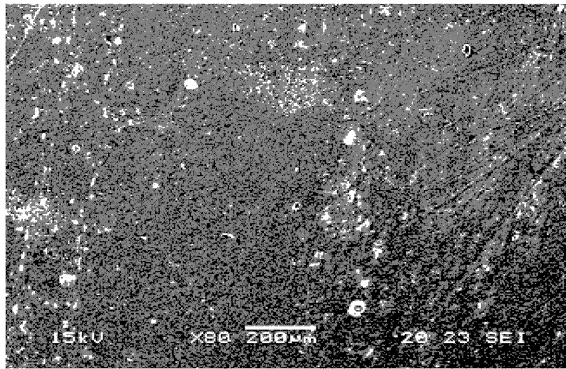


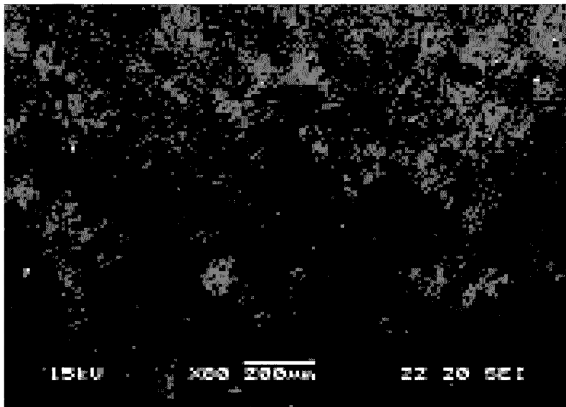
Fig. 3. AES depth profile of Ni-P-PTFE coating.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. EDS image photographs; (a), (b), (c).

Table 1. EDS surface analysis for three coating layers; (a), (b), (c)

| Element | (a) Ni-P Coating (at. %) | (b) PTFE Coating | (c) Ni-P-PTFE Coating |
|---------|--------------------------|------------------|-----------------------|
| F       | -                        | 54.7             | 51.3                  |
| P       | 23.2                     | -                | 7.1                   |
| Ni      | 60.5                     | -                | 24.7                  |
| S       | -                        | 9.5              | -                     |
| Cl      | 6.3                      | -                | -                     |
| O       | 10                       | 35.8             | 16.9                  |

량을 정확히 알수 없으나 F가 54.7 at.%로 나타났다. Ni-P-PTFE 코팅층(Fig. 4(c))에는 Ni-P과 PTFE이 혼합된 이미지 즉, Fig. 4(a)와 (b)의 이미지를 합쳐 놓은 이미지로 관찰되었고, 앞의 분석에서와 같이 C와 F의 정확한 비와 함량은 알 수 없으나 F함량과 Fig. 3의 AES결과로 미루어 볼 때 PTFE와 Ni-P이 코팅층을 형성한 것으로 보여진다. Ni-P-PTFE 코팅층에서 P가 상대적으로 적은 것은 열처리 시 증발 때문으로 생각된다. P의 함량이 8% 이하로 너무 적으면 Ni이 자성을 갖고 내부식성이 감소하나<sup>6)</sup> PTFE 함량이 높으므로 그 효과를 상쇄시킬 것으로 생각된다. Fig. 5는 Ni-P-PTFE의 표면을 SEM으로 관찰한 것으로 Ni-P 모재(matrix)안에 검은 색의 PTFE 입자들이 균일하게 분산되어 망사형으로 얽혀있는 것을 확인할 수 있다.<sup>7,8)</sup>

코팅막의 비접촉성은 접촉각을 측정하여 평가할 수 있다. Fig. 6은 접촉각을 측정하기 위한 방법을 나타낸 것이다. Fig. 7은 각각의 코팅 막에 물방울을 떨어뜨려 관찰한 광학사진이다. Ni-P 코팅 시편(Fig. 7(a))은 접촉각이 67.8°로 측정되었고(Table 2), PTFE 코팅(Fig. 7(b))과 Ni-P-PTFE 코팅(Fig. 7(c))는 각각 93°와 104.3°로 측정되어 PTFE를 함유할 경우 비접촉성이 현저히 증가됨을

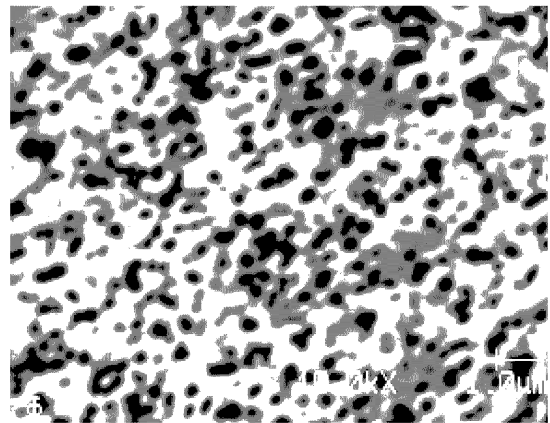


Fig. 5. FESEM images of Ni-P-PTFE coating.

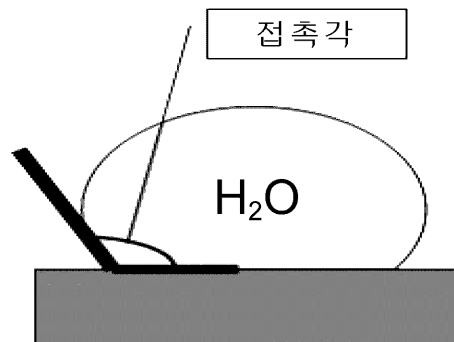


Fig. 6. Measuring principles of contact angle.

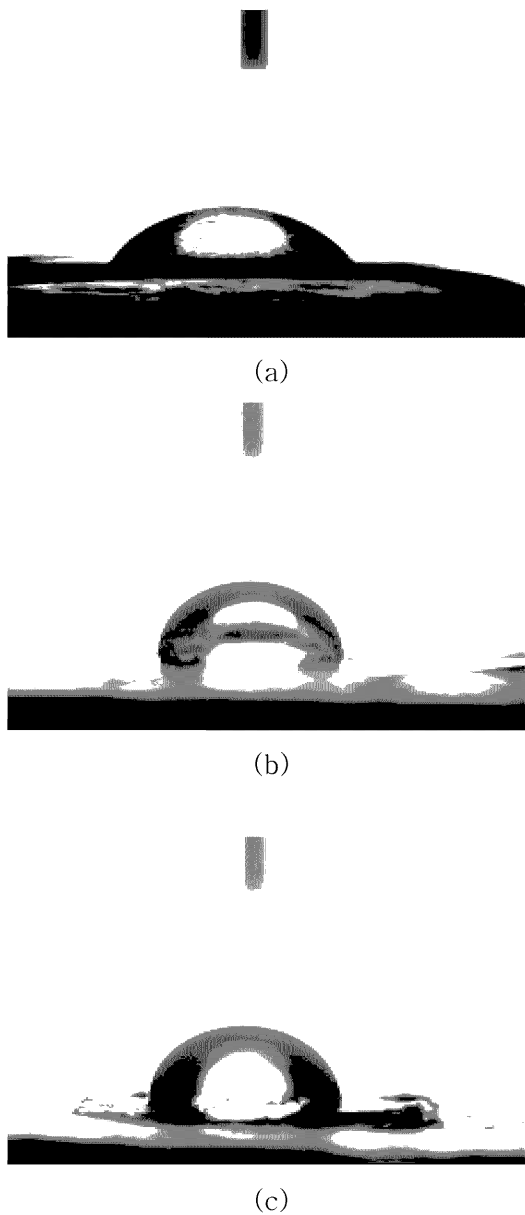


Fig. 7. Contact angles of (a) Ni-P, (b) PTFE and (c) Ni-P-PTFE coatings.

Table 2. Contact Angle, Micro Hardness and Sheet Resistance

| Coating methods   | Contact Angle (degree) | Micro Hardness (Hv) | Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ ) |
|-------------------|------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| Ni Coating        | 67.8                   | 163                 | 0.017                                 |
| PTFE Coating      | 93                     | 67.3                | $\infty$                              |
| Ni-P-PTFE Coating | 104.3                  | 144.3               | 0.016                                 |

알 수 있다. 따라서, 기존의 Au/Ni 도금 대신 Au/Ni-P-PTFE를 사용하면 Au층이 없어진 후 마찰부식에 의한 표면의 부착을 최소화할 수 있다. 그런데, 한 가지 주목할

점은 Ni과 PTFE를 둘 다 함유한 Ni-P-PTFE 복합코팅막이 PTFE 단일 코팅막 보다 비접촉성이 더 우수하다는 것이다. 이는 Ni-P-PTFE의 경우 Ni의 함량이 높을수록 표면자유에너지가 높아지기 때문이다.<sup>9)</sup> 한편, 코팅의 표면경도의 경우(Table 2) PTFE 단일코팅은 67.3 Hv이었으나, Ni-P-PTFE 복합코팅은 144.3 Hv을 나타내어 Ni-P 코팅막과 비슷한 값을 나타내었다. 위 (Table 1)과 Fig. 4의 결과에서 PTFE의 함량이 51.3%로 높은 것을 감안하면 Ni-P-PTFE의 표면 경도는 상당히 우수한 것으로 판단된다. 따라서, PTFE를 포함시킴으로서 나타나는 표면경도의 감소는 그리 크지 않는 것으로 판단되며, Ni과 PTFE의 상대적인 함량의 조절을 통해 감소를 더 줄일 수 있을 것으로 생각된다. 면저항의 경우(Table 2) Ni-P-PTFE 코팅막이 Ni-P 코팅막과 유사한 값을 나타내어, 코팅막의 두께가 약간 틀린 것을 감안하더라도 Ni-P-PTFE의 전기전도도는 Ni-P와 같음을 의미한다. 이는 위 Fig. 5의 표면 SEM관찰에서 보이듯이 PTFE가 균일하게 분산되어 있어 Ni이 연속적인 전하의 통로로 작용하기 때문이다. 따라서, Ni-P-PTFE 코팅막은 PTFE를 분산시켜 내부식성과 비접촉성을 향상시키면서도 전기적 특성을 유지할 수 있어 마찰부식에 효과적으로 대처할 수 있는 대안으로 평가된다. 그러나, 마찰부식 실험을 통해 이에 대한 자료의 보강이 요구된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ni-P-PTFE 코팅을 커넥터와 같은 접속 부품의 표면처리에 기존의 Ni 도금의 대체 가능성을 검증하기 위한 기초 물성을 확보하기 위하여 시도하였다. 이를 위하여 Ni 무전해 도금위에 PTFE를 코팅한 후 열처리를 하여 형성한 Ni-P-PTFE 코팅막의 결정구조, 화학조성, 접촉각, 경도, 면저항 등을 측정하여 기존의 무전해 Ni-P 도금막 및 PTFE 코팅막과 비교하였다. Ni-P-PTFE 코팅층은 AES의 결과에서 보였듯이 PTFE의 주성분인 C, F이 Ni-P 기지층 내에 균일하게 분산되어 있었다. PTFE의 영향으로 접촉각은 104.3°로 우수한 비접촉성을 나타내었고, 전기전도도 Ni-P 도금막과 동일하게 나타났으며, 경도는 Ni-P 도금막에 비해 약간 작게 나타났다. 따라서, 접속부품의 Ni 층을 Ni-P-PTFE 코팅으로 대체할 경우 상부의 Au층이 벗겨지더라도 PTFE의 영향으로 표면 산화 및 이물질의 접착을 최소화하면서도 전기적 특성은 기존의 Ni-P 도금의 수준을 유지할 수 있어 마찰부식에 대처할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

시편의 제조를 위하여 PTFE 코팅을 하여 주신 (주)희

망 테크놀로지에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. W. Nah, H. Y. Son, K. W. Paik, W. H. Kim and K. R. Hur, Korean Journal of Materials Research, **12**(9), 750 (2002).
2. N. Aukland, H. Hardee, A. Wehr-Aukland and P. Lees, IEEE-CPT, **23**(2), 252 (2000).
3. Q. Zhao, Y. Liu, H. Muller-Steinhagen and G. Liu, Surface Coating and Technology, **155**, 279 (2002).
4. N. Yamasaki, I. R. Korablova and S. F. Korablov, Materials Letters, **58**, 768 (2004).
5. S. Jones, T. A. Stolarski and S. Tobe, Wear, **257**, 539 (2004).
6. H-K. Lee, J-M. Jeon and H-D. Park, J. Kor. Inst. Surf. Eng., **36**(3), 263 (2003).
7. Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. L. and W. Hu, Tribology International, **39**, 553 (2006).
8. A. Ramalho and J. C. Miranda, Wear, **259**, 828 (2005).
9. Q. Zhao, Y. Liu and E. W. Abel, Applied Surface Science, **240**, 441 (2005).