

## PTFE 및 W 첨가가 Ni-P 도금의 내마모 특성에 미치는 영향

김명식<sup>†</sup> · 홍진원\* · 배규식\*

<sup>†</sup>\*수원대학교 전자재료공학과

### Effects of PTFE and W Addition on the Anti-Wear Properties of Ni-P Coatings

Myung Sik Kim<sup>†</sup>, Jin Won Hong\* and Kyo Sik Bae\*

<sup>†</sup>\*Department of Electronic Materials Engineering, The University of suwon

#### ABSTRACT

Electroless Ni-P coating is widely used for chemical, electronic, and semiconductor equipment parts because of its corrosion resistance. The incorporation of chemically-inert PTFE particles into the Ni-P films improves properties such as, non-stick, anti-adhesive and better corrosion resistance. However, soft PTFE particles degrade the hardness, wear and abrasion resistance. In this study, effects of PTFE and W addition to the Ni-P-coatings were compared by the XRD, SEM, sheet resistance, contact angle, and microhardness measurements. The change in sheet resistance was negligible, but contact angle was doubled by the addition of PTFE and W. The microhardness was lower for Ni-P-PTFE, but higher for Ni-P-PTFE-W coatings, compared to that of Ni-P coatings.

**Key Words :** Ni-P, PTFE, W, Coating, Contact Angle

#### 1. 서 론

무전해 Ni-P 도금은 내마모성, 내부식성, 균일한 도금 두께, 공정의 용이성 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 특성을 가진 무전해 Ni-P 도금에 고분자재료의 PTFE(polytetrafluoroethylene, Teflon) 입자를 분산시켜 복합도금 할 경우 PTFE가 가지고 있는 장점을 보강할 수 있다[1-3]. PTFE의 장점으로는 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 우수한 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 이러한 장점을 활용하여 자동차나 항공기의 내열 코팅, 반도체 제조 장비 배관의 내부식성 코팅, 공정장비의 내오 코팅 등으로 활용 되고 있다[5].

본 연구에서는 기존에 사용 되고 있는 Ni-P 도금에

PTFE를 첨가한 복합도금을 반도체 제조 장비의 물질 통로 및 반도체용 Duct line의 활용을 목적으로 연구하였다. 반도체용 Duct의 경우 Duct 내 이물질의 부착으로 생기는 오염이나 강한 대기에 의한 부식 등의 문제로 장비의 수명단축은 물론 공정 수율을 저하 시킨다 [6]. 이를 해결하기 위하여 반도체 제조장비의 오염막 제거를 시도하고 있으나, 오염막 제거 시 모재의 영향을 미치게 되고, 사용 횟수가 제한적이라는 문제를 가지고 있다. 한편, 반도체 제조 장비의 물질 통로에 Ni-P-PTFE의 복합도금을 활용한다면 Ni-P 도금의 내마모성과 내부식성의 장점으로 물질 통로의 부식을 방지할 수 있으며, 또한 PTFE의 우수한 비접착 특성으로 이물질의 표면 부착에 의한 오염을 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 도금 시 고분자 재료 PTFE의 낮은 경도 값이 문제가 될 수 있어 경도 문제 해결 방안으로 경도를 향상시킬 수 있는 W(tungsten)을 첨가한[7] Ni-P-PTFE의 복합도금을 시도하고 도금막의 특성을 Ni-P, Ni-P-PTFE 도금막과 비교 분석하여 도금막의 특성과 경도 향상을

<sup>†</sup>E-mail : mskun@suwon.ac.kr

확인 하는 기초 물성 연구를 진행 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구의 실험을 위해 코팅의 기판으로 10 mm×10 mm×0.35 mm로 절단한 구리 기판을 사용하였다. 도금 전에 기판의 불순물 및 자연 산화막 제거를 위해 초음파 세척기를 이용하여 이소프로필 알코올(IPA) (5 min), 아세톤(Acetone)(5 min), DI : HF=100 : 1(2 min) 용액으로 세정 과정을 거쳤다. 이어서 HNO<sub>3</sub>로 표면을 에칭하고 HCl(30%)90 ml/l + Catalyst(50ppm) Bath에서 20°C의 온도를 유지하며 1분간 표면 활성화를 시킨 후 다시 DI water를 이용하여 세정하는 전처리 과정을 거쳤다. 이렇게 전처리한 기판을 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 주된 구성으로 하는 Bath에 넣고 PH4-5, 70°C를 유지한 상태에서 10분간 무전해 도금하였다. 한편 Ni-P-PTFE와 Ni-P-PTFE에 W를 첨가한 복합 도금은 INAKIN 공업의 PTFE emulsion(TS-7800) 용액을 사용하여 위 과정을 단일 도금욕에서 형성한 후 드라이오븐에서 120°C, 50분간 열처리하며 형성하도록 시도하였다[2]. 이렇게 형성한 3종류의 도금막의 분석을 위해 XRD(X-Ray Diffractometry, Bruker/Advance D8), SEM(Scanning Electron Microscopy, Jeol/JSM-5600)를 이용하여 화학 조성 및 표면의 미세구조를 관찰하였고, 접촉각 측정기(Kruss/DSA10)로 접촉각을 측정하여 비접촉 특성을 분석하였다. 또한 미세경도기(Buehler/MHT2104)로 경도를 측정(100gf Load)하고, 4-point probe(Chang Min Tech./CMT-SR1000N)로 면저항을 측정하여 전기적 특성의 변화를 비교 분석 하였다.

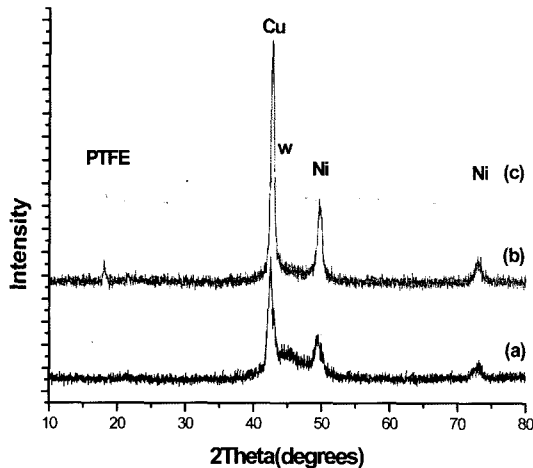
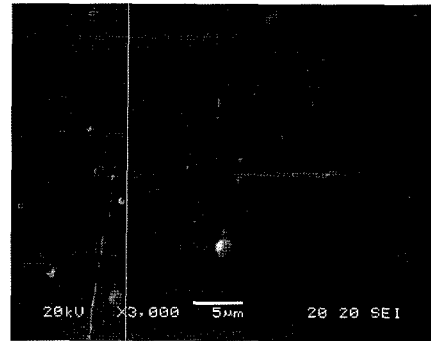


Fig. 1. XRD patterns of (a) Ni-P (b) Ni-P-PTFE and (c) Ni-P-PTFE-W coatings.

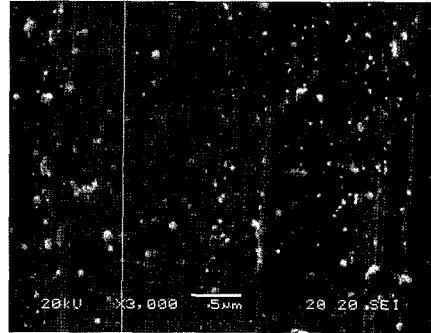
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정성 분석

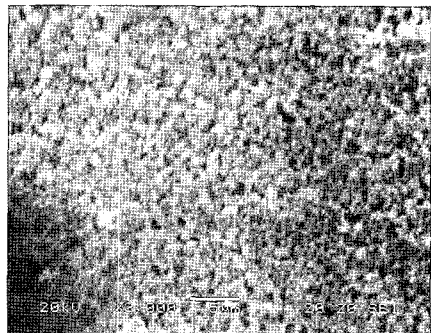
Fig. 1는 XRD를 이용하여 각각의 도금막의 결정성을 확인한 결과이다. Fig. 1(a)의 Ni-P 도금막은 기판으로 사용된 Cu 결정과 Ni peak를 나타내어 결정화된 Ni이 도금되었음을 확인 할 수 있었다. Fig. 1(b)에서는 Ni peak와 더불어 18°에서 PTFE peak가 관찰되어 역시 결정성을 가진 PTFE가 Ni과 함께 복합도금 되었음



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM images of (a) Ni-P (b) Ni-P-PTFE and (c) Ni-P-PTFE-W coatings.

을 알 수 있다[3, 5]. 한편, Fig. 1(c)에서 Ni, PTFE peak뿐만 아니라 W peak가 45° 부근에서 확인되어져 Ni, PTFE, W의 복합도금이 이루어졌음을 확인 할 수 있다.

3.2. 표면분석

Fig. 2는 SEM 이미지로 3,000배 확대하여 촬영하였다. Fig. 2(a) Ni-P 도금막에서 전체적으로 고른 표면을

확인 할 수 있었고, Fig. 2(b)의 경우 표면에 PTFE 입자들이 형성 되어 있는 것을 볼 수 있어 PTFE 도금이 이루어졌음을 확인 할 수 있다. Fig. 2(c)의 경우 W를 첨가한 PTFE의 도금으로 표면 전체적으로 PTFE 입자들이 균일하게 분산되어져 있음을 확인 할 수 있었다. 이어서 도금막의 비접착성 확인을 위해 접촉각을 측정 하였다.

3.2. 접촉각 측정 및 경도 측정

Fig. 3은 접촉각 측정을 위해 각각의 도금막에 물방울을 떨어뜨려 관찰한 광학사진이다. Table 1에서 확인할 수 있듯이 Ni-P 도금 시편은 접촉각이 51.9°로 측정되었고, Ni-P-PTFE 도금 시편은 102.2°로 현저히 증가된 접촉각이 확인 되었다. 이 결과로 PTFE의 특성이 복합도금에서 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 마지막으로 Ni-P-PTFE 도금에 W를 첨가하여 도금한 시편의 접촉각 역시 109.2°로 측정 되었으며, 이 또한 PTFE의 특성에 의해 접촉각이 향상되었음을 확인 할 수 있다. 한가지 주목 할 점은 Ni-P-PTFE와 Ni-P-PTFE-W 도금 시편의 접촉각이 일반적인 PTFE 단일 도금막의 접촉각(93°)[5] 보다 높게 측정 되었는데 이는 Ni-P-PTFE 도금의 경우 Ni의 함유량이 높을수록 표면자유에너지가 높아지기 때문인 것으로 보고 되어 있다[8]. 이 실험 결과에서 Ni뿐 아니라 W 역시 시편의 표면에너지에 영향을 미치는 것으로 예상할 수 있으며 그 결과 Ni-P-PTFE에 W를 첨가한 도금막에서 가장 높은 접촉각이 측정 된 것으로 생각되어 진다.

이와 같은 결과는 반도체 제조 장비의 물질 통로에 PTFE를 이용한 복합도금을 하게 되면 통로 안의 이물질의 부착과 부착에 의한 오염을 최소화 할 수 있을 것으로 예상된다. 하지만 PTFE 도금을 이용할 경우 고분자재료의 낮은 경도가 문제가 될 수 있다. 본 연구에서는 W를 첨가한 복합 도금으로 경도 값을 측정하여 경

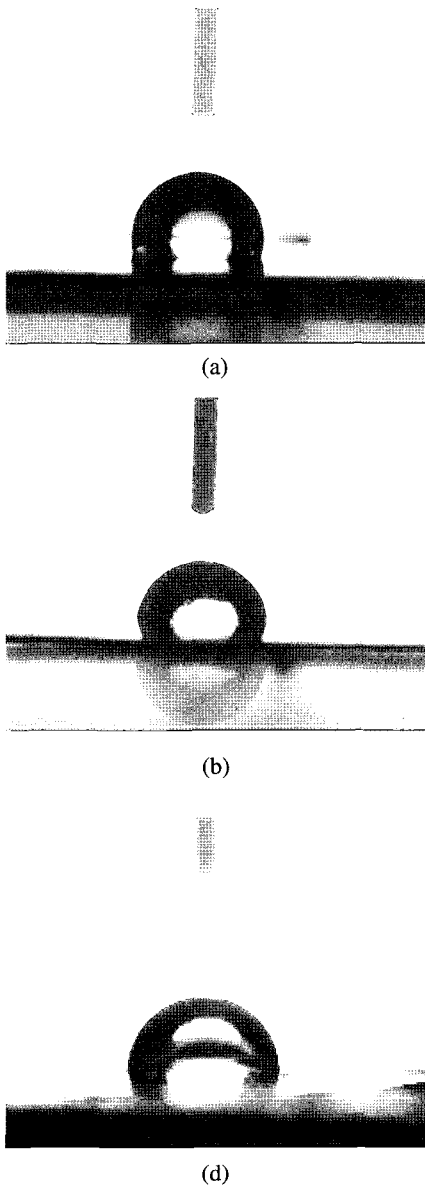


Fig. 3. Contact angles of (a) Ni-P, (b) Ni-P-PTFE, and (c) Ni-P-PTFE-W coatings.

Table 1. Contact Angle, Micro Hardness and Sheet Resistance.

Coating methods	Contact Angle (degree)	Micro Hardness (Hv)	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )
Ni-P Coating	51.9	163.2	0.0181
Ni-P-PTFE Coating	102.2	144.2	0.0179
Ni-P-PTFE-W Coating	109.2	187.2	0.0177

도 문제 해결을 위한 분석을 하였다. 경도 측정은 미세 경도기로 100 gf의 Load로 각각의 도금막의 경도 값을 측정 하였다. Ni-P 도금막의 경우 경도 값 163.2 Hv (Table 1)로 측정 되었다. Ni-P-PTFE 도금막은 144.2Hv으로 Ni-P 도금막 시편 보다 작은 경도 값이 측정되었다. 이런 결과는 고분자재료의 PTFE의 영향으로 나타난 것으로 생각된다. 하지만 Ni-P-PTFE 도금에 W를 첨가하여 복합 도금 시키게 되면 187.2 Hv로 Ni-PTFE의 도금 보다 약 24 Hv정도 향상 된 경도 값을 확인 할 수 있었다. 이런 경도 분석을 통해 고분자재료의 낮은 경도에 관한 문제점은 W를 첨가한 복합도금으로 [7] 해결 할 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2. 면저항 측정

면저항의 경우 Table 1과 같이 Ni-P 도금막은 0.0181  $\Omega/\square$ , Ni-P-PTFE의 경우 0.0179  $\Omega/\square$ , W를 첨가한 도금막은 0.0177  $\Omega/\square$ 의 전기 전도도를 나타내었다. Ni-P의 도금막이 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었으나, 각각의 도금막의 두께가 약간 다르다는 점을 감안 하였을 때 0.01  $\Omega/\square$  이하의 면저항 값은 PTFE와 W를 첨가한 복합도금도 Ni-P 도금의 전기적 특성을 유지하였다고 생각된다.

이와 같은 분석 내용은 PTFE 복합도금과 W를 첨가한 도금을 하였을 때, 시편의 내부식성과 비접착성을 향상 시키면서도 전기적 특성을 유지 할 수 있는 것으로 평가 된다. 더욱이 W를 첨가한 복합도금 시 PTFE에 의해 생길 수 있는 낮은 경도에 대한 문제를 해결 할 수 있을 것으로 분석되어 이후 반도체용 핵심 부품에 대한 활용도가 높을 것으로 생각 된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Ni-P-PTFE 도금을 반도체 제조 장비의 물질 통로 및 반도체용 Duct line에 적용을 목적으로 진행하였으며, PTFE 복합도금 시 생길 수 있는 경도 문제의 해결방안으로 W를 첨가하는 복합도금 특성에 대한 기초 물성 확보를 위해 시도하였다.

이를 위하여 Ni-P 무전해 도금과 Ni-P-PTFE, Ni-P-PTFE에 W를 첨가하여 도금한 각각의 시편을 준비하고 도금막의 결정구조, 화학조성, 접착각, 경도, 면저항 등을 측정하여 비교 분석하였다.

분석 결과 PTFE의 도금 시 PTFE의 영향으로 우수한 비접착성을 나타냈으며, 전기 전도도는 Ni-P 도금과 동일하게 측정됨을 확인 할 수 있었다. 경도의 경우 Ni-P-PTFE 복합도금은 Ni-P 도금 보다 작은 경도 값이 측정 되었으나, W 첨가 시 오히려 Ni-P 도금 보다 24 Hv 정도 향상 된 경도 값이 측정되어 W를 첨가한 복합도금으로 낮은 경도의 문제를 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 반도체 제조 장비의 물질 통로와 반도체용 Duct line에 Ni-P-PTFE 도금을 활용 할 경우 기존의 강한 대기에 의한 부식을 최소화 할 수 있고, 또한 PTFE의 우수한 비접착성에 의해 이물질의 정착으로 생길 수 있는 반도체 장비의 핵심 부품 오염 문제를 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 전기적 특성 또한 Ni-P 도금 수준을 유지 할 수 있는 것으로 확인 되어 전기적 특성을 필요로 하는 반도체용 부품 소자의 표면처리 방법에도 활용 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

시편의 제조를 위하여 PTFE 코팅을 하여 주신 (주)희망 테크프론에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Q. Zhao, Y. Liu, H. Muller-Steinhagen, and G. Liu, *Surface Coating and Technology*, 155, 279 (2002).
2. Nakamichi Yamasaki, I.R. Korablova, and S.F. Korablov, *Materials Letters* 58, 768 (2004).
3. S. Jones, T.A Stolarski, and S. Tobe, *Wear*, 257, 539 (2004).
4. Yuhua Guo, Gang Liu, Ying Xiong, Xuelin Zhu, Wang Jun and Yangchao Tian, *Journal of Physics: Conference Series* 34, 870-874 (2006).
5. Jin-Won Hong and Keun-Woo Lee, *Korean Journal of Materials Research* Vol. 16, No. 7 (2006).
6. Jeong Ju Yoo and Kyoo Sik Bae, *Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology*, Vol. 3, No. 2 (2004).
7. Fan-Bean Wu, Yung-I Chen, *Surf. Coat. Technol.* 150(2002) 232-238.
8. Q. Zhao, Y. Liu and E. W. Abel, *Applied Surface Science*, 240, 441 (2005).