

## Reflectivity characteristics of Ag nano-crystals grown by electroless plating

Shin-Woo Kim<sup>†</sup>

Dept. of Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received August 20, 2013)

(Revised September 16, 2013)

(Accepted September 23, 2013)

**Abstract** In this study, the reflectivity characteristics of Ag nano-coating grown by electroless plating were investigated in order to use as the reflecting plate of BLU (Back Light Unit) in the LCD (Liquid Crystal Display) or LED (Light Emitting Diode) display equipment. The microstructure of Ag nano-coating was polycrystalline nano-structure that consisted of Ag nano-crystals to be reduced and precipitated, and the size of reduced nano-crystals increased as the thickness of nano-coating increased. The reflectivity of Ag nano-coating in the visible light decreased as the thickness of nano-coating increased and the reduction of reflectivity was more severe in the short wavelength region of visible light. The decrease of reflectivity was closely related to the size of Ag nano-crystal and was thought to be due to the larger surface roughness of larger nano-coating thickness. Therefore, the finer Ag nano-crystals and thinner nano-coating thickness could be favorable for the higher reflectivity of Ag nano-coating grown by electroless plating.

**Key words** Reflectivity, Electroless plating, Ag nano-coating, Polycrystalline, Visible Light

## 무전해 도금에 의해 성장되어진 은 나노결정의 반사율 특성

김신우<sup>†</sup>

호서대학교 신소재공학과, 아산, 336-795

(2013년 8월 20일 접수)

(2013년 9월 16일 심사완료)

(2013년 9월 23일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 LCD 또는 LED를 이용한 디스플레이 장치의 BLU 반사판으로 사용할 목적으로 무전해도금에 의하여 플라스틱 기판위에 성장되어진 은 나노코팅의 반사율 특성을 조사하였다. 은 나노코팅의 미세구조는 아주 미세한 나노크기의 은 결정들로 이루어진 다결정 나노코팅인 것을 확인할 수 있었으며 코팅 층의 두께가 증가함에 따라 환원, 석출된 은 나노결정입자의 크기도 비례하여 증가되었다. 은 나노코팅의 두께가 증가함에 따라 가시광선 영역의 반사율이 감소하였으며 파장이 짧을수록 반사율의 감소가 더 심하였다. 나노코팅의 두께 증가에 따른 반사율의 감소는 환원 석출된 은 나노결정의 크기와 밀접하게 관련된 것으로 은 결정입자가 클수록 요철의 정도가 심하여 반사율이 감소하는 것으로 생각되어진다. 그래서 가능한 미세한 은 나노결정을 환원, 석출시키고 코팅두께를 얇게 하는 것이 반사율 관점에서 바람직한 것으로 판단되어진다.

### 1. 서론

최근에 LCD 또는 LED를 이용한 디스플레이 장치가 TV나 모바일 전화 등에 널리 사용되고 있는데 일반적으로 후면에 BLU를 설치하여 전면의 디스플레이 화면을 밝혀주는 역할을 하게 된다. 이러한 BLU 장치에는 빛의 손실을 최대한 줄이기 위하여 반사판이 사용되고 있는데

현재에는 진공증착을 이용하여 제조된 120~190  $\mu\text{m}$  두께의 알루미늄(Al) 반사필름이 주로 사용되고 있다[1]. 그러나 Al계 반사필름은 사용시간이 경과함에 따라 Al 원자의 이동으로 단락이 발생하는 문제점이 있으며 제조 공정 비용이 다소 비싼 단점을 가지고 있다[2-8]. 이러한 원가절감 문제와 제조공정의 단축을 위하여 Al계 반사필름을 대체하는 새로운 반사판이 요구되고 있는데 90% 정도의 높은 반사율 보이는 Al과 유사한 반사율을 가지는 은(Ag) 나노코팅 재료가 가장 유력한 후보로 떠오르고 있다[8]. 그래서 본 연구의 목적은 은 나노코팅의 제조 조건에 따른 반사율 특성을 조사, 분석하는 것이다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-540-5764

Fax: +82-41-548-3502

E-mail: swkim@hoseo.edu

재료의 나노코팅과 같은 박막코팅을 하기위해서 가장 일반적으로 사용되는 코팅방법으로는 플라즈마를 이용한 스퍼터링과 같은 물리적 증착법(Physical Vapor Deposition)이나 기상의 화학적 반응을 이용한 화학적 증착법(Cheical Vapor Deposition) 등이 사용되고 있으나 고가의 장비와 진공조건 등 복잡한 공정이 필수적으로 요구되어진다. 그래서 본 연구개발에서는 보다 간단하고 저렴한 코팅방법인 무전해도금법을 이용하여 플라스틱 기판위에 은경 나노코팅을 하였다.

무전해도금 방법은 기존의 전기도금 방법과는 달리 양극, 음극, 전해액, 전원장치와 같은 도금 전해설비가 전혀 필요 없으며 단지 무전해 도금액내에 존재하는 코팅용 금속이온을 환원제에 의하여 기판위에 환원석출시키는 도금방법이다[9, 10]. 특히 무전해도금법은 전기가 통하지 않는 부도체인 세라믹 재료나 플라스틱 재료위에 간단하게 금속코팅을 하는데 널리 사용되어지는 방법이다. 그리고 무전해도금은 도금하기 전의 전처리 공정과 적합한 환원제 및 도금액 조건을 찾는 것이 매우 중요한 요소이며 도금 층의 두께 등에 따른 물성변화가 제품의 원가 및 품질에 중요한 영향을 미친다. 그래서 본 연구에서는 은 이온이 용해된 무전해도금액을 플라스틱 기판위에 적절히 분사시켜서 은 이온을 환원, 석출시키는 방법으로 은 나노코팅을 실시하였으며 은 나노코팅의 조건에 따른 반사율 특성변화를 연구, 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구의 주목적은 무전해도금에 의하여 결정성장되어진 은경 나노코팅의 반사율 변화를 분석하여 최적의 코팅조건을 구하기 위한 것이다. 은경 코팅의 두께는 제품원가 면에서 가장 민감한 조건으로 가능한 얇을수록 좋다. 그래서 실험변수로 은경 나노코팅의 두께를 변화하였으며 그리고 은 나노코팅을 보호하기위한 보호코팅층의 존재 유무가 반사율에 미치는 영향을 조사하였다.

무전해도금을 하기 전에 우선 플라스틱 기판의 요철 및 균일하지 상태를 제거하여 평탄한 기판의 상태를 만들기 위하여 UV 경화형 도료를 25  $\mu\text{m}$  정도 입히고 경화, 건조한 후에 전처리 공정으로 염화주석이 주성분으로 이루어진 전처리 용액을 분사하여 은 환원반응이 잘 일어날 수 있는 조건을 만들어 주었다. 그리고 은 이온이 들어있는 무전해 도금액과 환원제가 들어있는 용액을 전처리가 된 기판위에 동시에 스프레이 분사를 하여 은 나노코팅을 하였다. 후처리공정으로는 기판위에 환원, 석출된 은 나노코팅이 공기중에 산소와 반응하여 황색으로 변하는 것을 억제하기 위하여 후처리 용액을 도포한 후 세척하고 air blowing 및 열건조를 하였다. 그리고

최종적으로 은 나노코팅의 황변현상을 장시간 억제하기 위하여 실리카 성분의 용액을 1  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 도포하여 은경 나노코팅을 보호하는 보호코팅을 하였다.

본 연구에서는 아래와 같이 6개 종류의 은 나노코팅 시편들을 준비하여 반사율에 미치는 영향을 분석하였다. 우선 3개의 시편은 은 나노코팅의 두께를 변화시키기 위하여 무전해도금을 각각 1번, 2번, 3번 실시하여 환원, 석출된 은 나노 코팅층의 두께를 증가시켰으며 다른 3개의 시편은 그 위에 황변현상을 억제하기 위하여 1  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 실리카 보호코팅을 하였다. 그리고 은 나노코팅의 시간경과에 따른 시효(aging)효과를 분석하기 위하여 동일한 시편을 이용하여 22일 후, 43일 후에 각각 반사율을 다시 측정하여 비교, 분석하였다.

은 나노코팅의 두께와 표면미세구조는 각각 100,000배와 200,000배의 고배율 SEM을 이용하여 조사하였으며 코팅 층의 정성적 화학성분은 EDX를 이용하여 분석하였다. 그리고 은경 나노코팅의 반사율은 Perkin Elmer사의 Lambda 950의 Spectrometer를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

은 나노코팅 층의 두께를 측정하기 위하여 실리카 보호코팅이 없이 은경 나노코팅으로 마무리된 N-1, N-2, N-3의 3개의 시편을 사용하였다. 두께를 측정하기 위해서는 코팅 층의 단면을 절단해야 하는데 기존의 통상적인 절단방법을 사용하면 나노코팅 층이 절단하는 과정에 손상이 심하여 본 연구에서는 시편을 액체질소에 장입하여 저온을 유지한 후에 취성파괴를 이용하여 소성변형이 없는 깨끗한 단면을 얻을 수 있었다.

N-1, N-2, N-3 시편의 100,000배율의 SEM 단면사진은 Fig. 1과 같으며 은 나노코팅의 두께는 무전해도금을 1번 실시한 N-1 시편은 58~63 nm, 무전해도금을 2번 실시한 N-2 시편은 79~105 nm, 무전해도금을 3번 실시한 N-3 시편은 116~134 nm 정도로 측정되었다. SEM 사진으로부터 3개의 시편, 모두에서 은 결정이 나노 두께로 잘 환원 석출되어 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 무전해도금의 횟수를 1번, 2번, 3번 증가함에 따라 은 나노코팅 층의 두께가 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었으나 정확하게 2배, 3배씩 증가하지는 않는 것으로 분석되었다. 그 이유로는 2번, 3번 무전해도금을 하는 경우에는 1번 무전해도금하는 경우에 플라스틱 기판위에서 은 나노결정이 환원, 석출되는 것과는 달리 이미 환원, 석출된 은 나노결정들 위에서 다시 은 나노결정이 환원, 석출이 되며 성장에 적합한 은 나노결정들만 성장하고 성장에 적합하지 않은 결정들은 사라져 나노결정의 크기가 증가하는, 즉 나노결정의 개수가 감소하는 것에

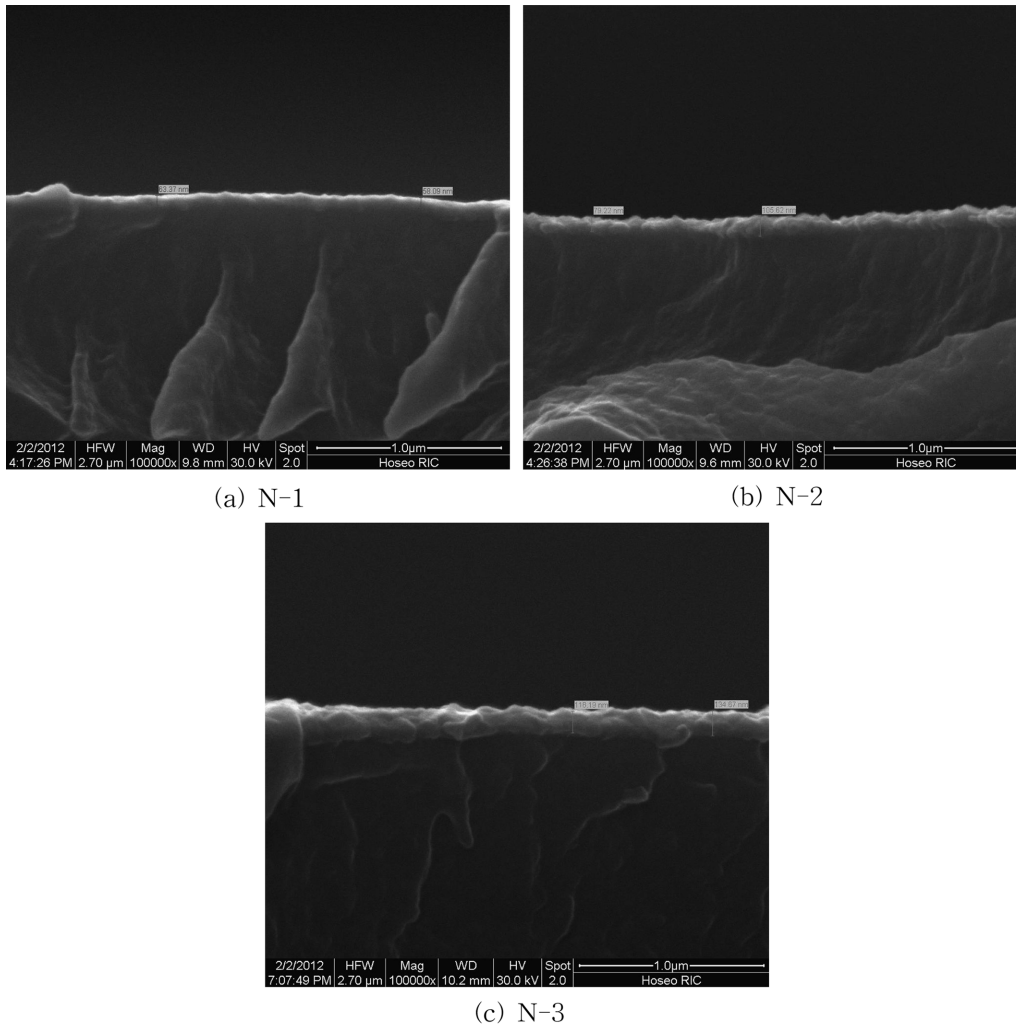


Fig. 1. SEM micrographs to show the thickness of Ag nano-coating grown by electroless plating: (a) N-1 sample done electroless plating one time (b) N-2 sample done electroless plating two times (c) N-3 sample done electroless plating three times.

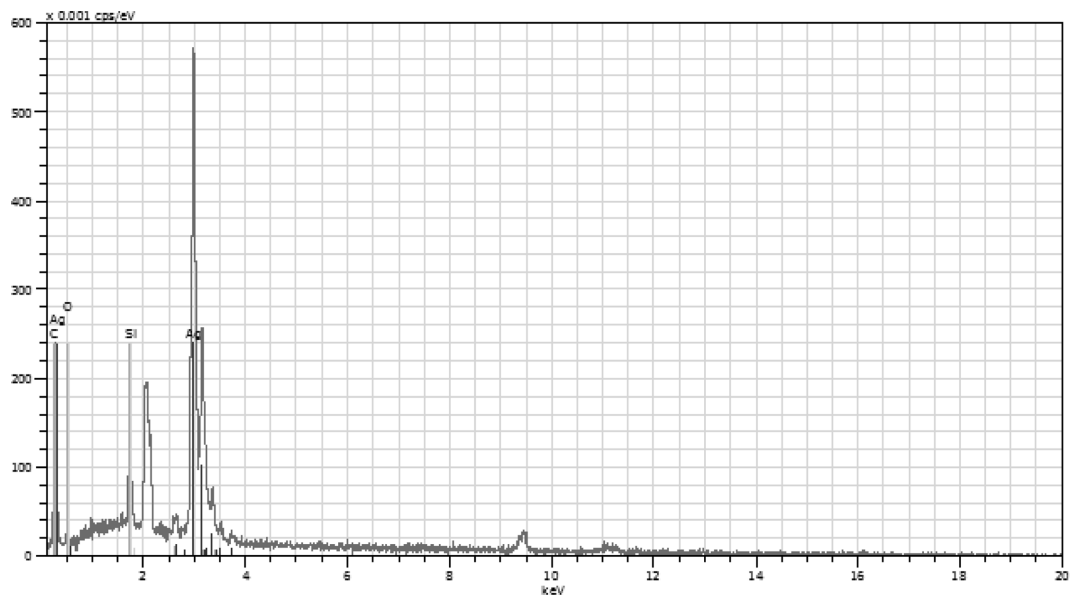


Fig. 2. EDX results of Ag nano-coating surface.

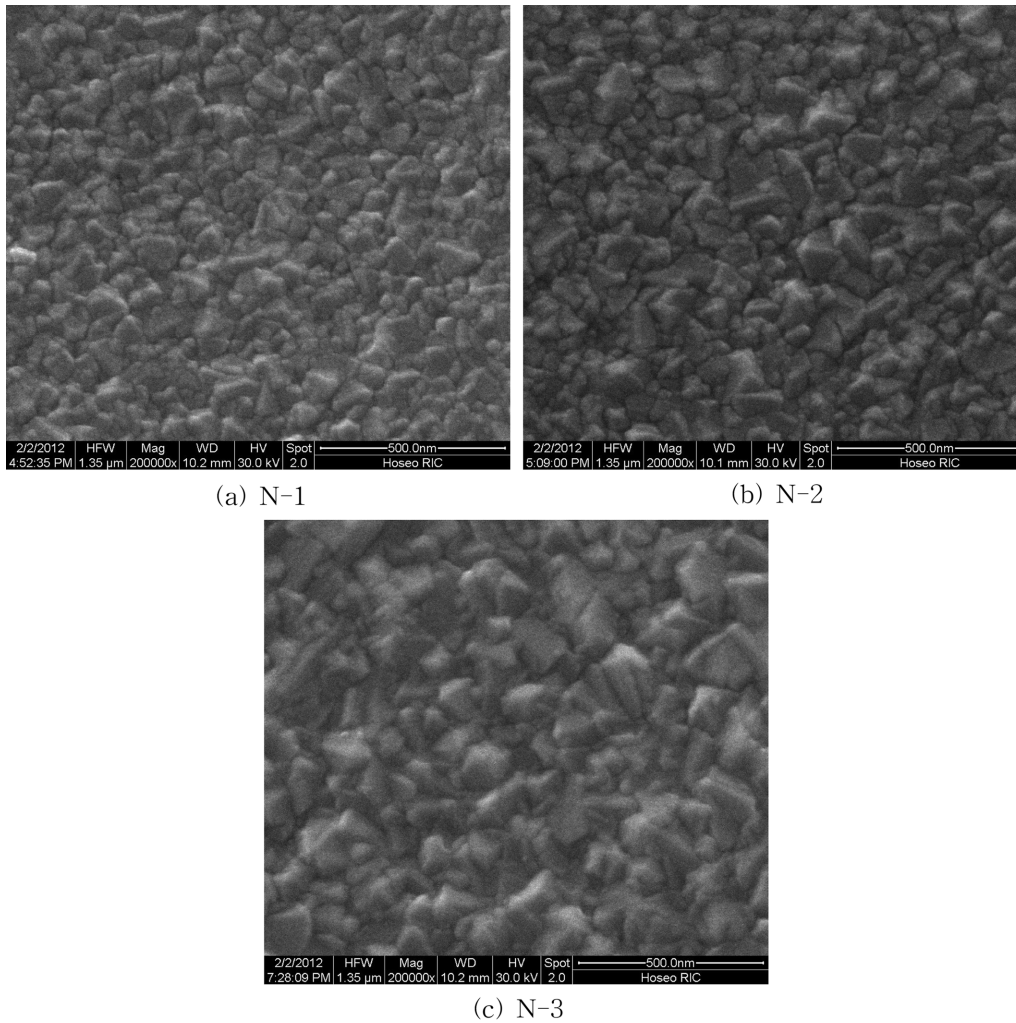


Fig. 3. SEM micrographs to show the microstructures of Ag nano-crystals grown by electroless plating: (a) N-1 (b) N-2 (c) N-3.

기인하는 것으로 생각되어진다.

나노코팅의 표면 화학성분을 정성적으로 분석한 EDX 결과는 Fig. 2와 같이 주어졌으며 예상대로 Ag 원소의 피크가 크게 감지된 것으로부터 은 나노코팅을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 1의 두께에 따른 나노코팅의 표면미세구조를 분석한 결과는 Fig. 3과 같이 주어졌다. 200,000배의 고배율 SEM 사진으로부터 알 수 있듯이 3개 시편 모두 아주 미세한 나노크기의 은 결정들로 이루어진 다결정 나노코팅인 것을 확인할 수 있었으며 석출된 은 나노결정의 크기는 대략 코팅 층의 두께와 거의 비슷한 범위에 분포하였다. 그래서 코팅의 두께가 증가함에 따라 환원, 석출된 은 결정의 크기도 비례하여 증가되는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 보호코팅 층이 없는 시편 N-1, N-2, N-3의 시편을 이용하여 가시광선 파장대인 400~700 nm의 범위에 걸쳐서 반사율을 측정된 결과이다. 가장 중요한 특징으로는 은 나노코팅 층의 두께가 증가함에 따라 반사율이 감소하고 특히 파장이 짧은 보라색 영역으로 갈 수

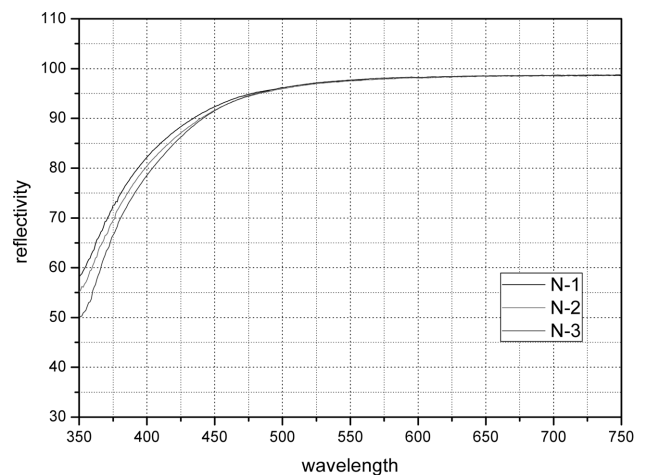


Fig. 4. Plot of reflectivity vs wavelength for the thicknesses of Ag nano-coatings.

로 반사율이 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 코팅 층의 두께 증가에 따른 반사율의 감소는 Fig. 3의

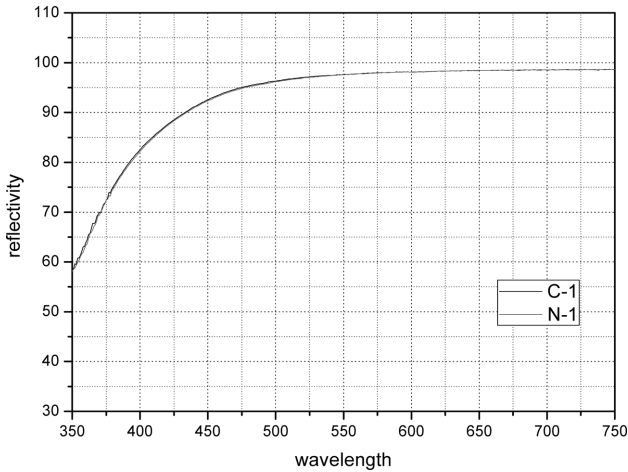


Fig. 5. Plot of reflectivity vs wavelength for N-1 sample without SiO<sub>2</sub> protecting coating and C-1 sample to have the same Ag coating as N-1 with it.

미세구조에서 알 수 있듯이 석출된 은 나노결정의 크기와 밀접하게 관련된 것으로 은 결정입자가 클수록 입자의 가운데 성장선단과 결정립계 사이의 골의 거리와 높이차가 증가하여 표면 요철이 증가되는 것에 기인하여 반사율이 감소하며 짧은 파장에서 더욱 민감하게 감소하는 것으로 판단되어진다. 그래서 가능한 미세한 은 나노입자를 석출시키는 것이 반사율 관점에서 바람직하며 현재의 공정에서는 1회 무전해도금하는 것으로 충분하며 경제적으로도 최적의 코팅두께로 생각되어진다. 은 나노코팅의 황변현상을 방지하기 위하여 실리카 보호코팅을 실시한 C-1, C-2, C-3 시편의 반사율 측정결과는 보호코팅 층이 없는 경우와 비교하여 각각 Figs. 5, 6, 7과 같이 주어졌다. Fig. 5와 같이 은 나노코팅의 두께가 가장 얇은 경우에는 보호 코팅층의 영향을 거의 받지 않았으나 Figs. 6, 7과 같이 은 나노코팅의 두께가 두꺼운

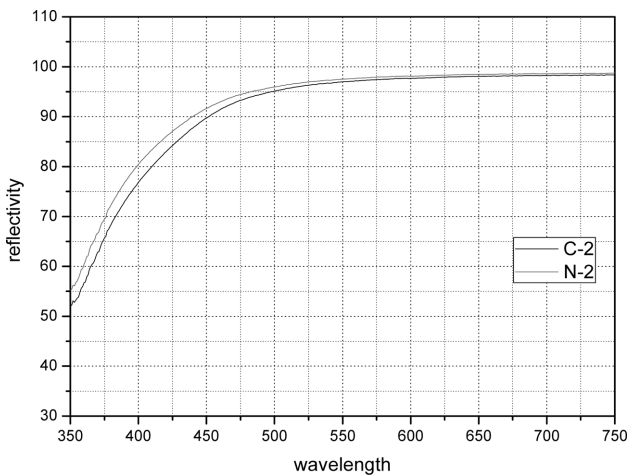


Fig. 6. Plot of reflectivity vs wavelength for N-2 sample without SiO<sub>2</sub> protecting coating and C-2 sample to have the same Ag coating as N-2 with it.

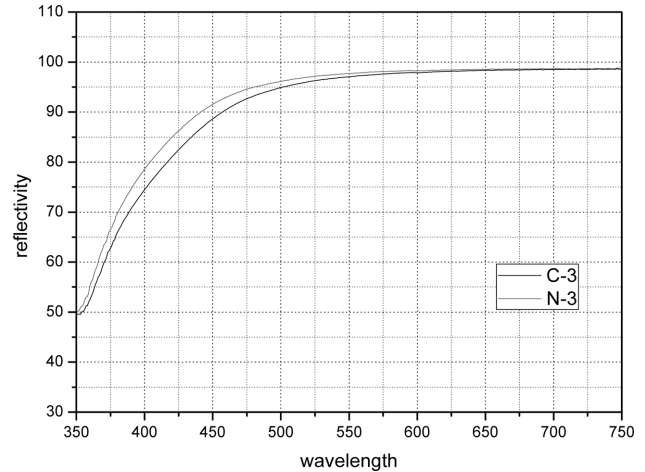


Fig. 7. Plot of reflectivity vs wavelength for N-3 sample without SiO<sub>2</sub> protecting coating and C-3 sample to have the same Ag coating as N-3 with it.

경우에는 보호층이 있는 시편들의 반사율이 상당히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 실리카 보호층에 의한 빛의 흡수에 따른 추가적인 반사율의 감소로 생각되어진다. 그래서 가능한 두께가 얇은 보호층과 두께가 얇은 은 나노코팅 층을 형성하는 것이 바람직한 것으로 판단되어진다.

시간경과에 따른 코팅의 시효현상을 분석하기 위하여 N-1, N-3의 시편을 22일 후, 43일 후에 반사율을 다시 측정하여 비교하였다. Figs. 8, 9는 은 나노코팅의 시효현상을 각각 비교한 것으로 시간이 경과함에 따라 반사율이 비슷한 경향으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 은 나노코팅의 두께가 얇은 N-1 시편에서 시간에 따른 반사율 감소효과가 적은 것으로 나타났다. 그래서 이 경우에도 역시 가능한 미세한 은 나노 결정입자를 석출시키고 코팅두께를 얇게 하는 것이 시간에 따른 반사

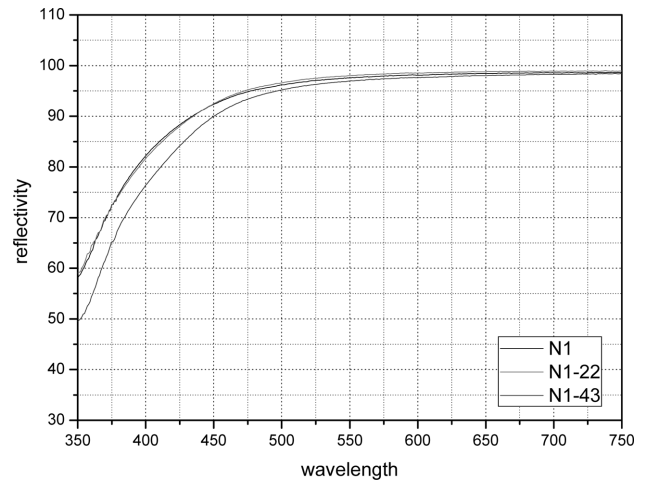


Fig. 8. Plot of reflectivity vs wavelength for N-1 sample after 22 and 43 days.

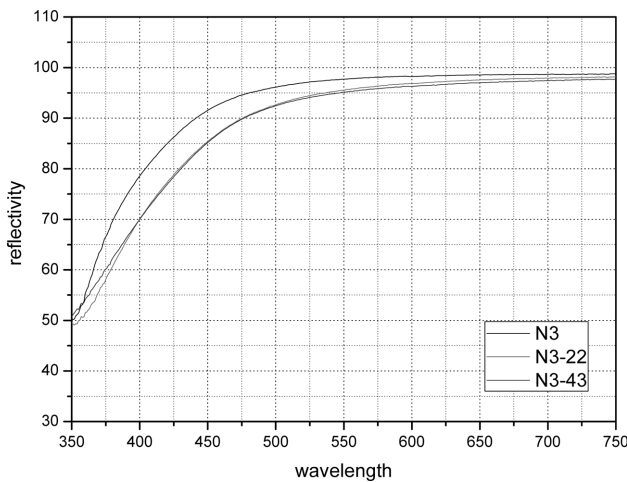


Fig. 9. Plot of reflectivity vs wavelength for N-3 sample after 22 and 43 days.

을 감소를 줄이는 것으로 판단되며 1회 무전해도금 하는 것이 최적의 코팅두께로 생각되어진다.

#### 4. 결 론

무전해도금에 의하여 환원 석출된 은 나노결정의 반사율 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 나노코팅의 두께는 무전해도금을 1번 실시한 시편은 58~63 nm, 2번 실시한 시편은 79~105 nm, 무전해도금을 3번 실시한 시편은 116~134 nm 정도로 은 결정이 나노 두께로 잘 환원 석출되어 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 무전해도금의 횟수를 1번, 2번, 3번 증가함에 따라 은 나노코팅 층의 두께가 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었으나 정확하게 2배, 3배씩 증가하지는 않는 것으로 분석되었다.

2) 두께에 따른 나노코팅의 표면미세구조를 분석한 결과, 아주 미세한 나노크기의 은 결정들로 이루어진 다결정 나노코팅인 것을 확인할 수 있었으며 코팅 층의 두께가 증가함에 따라 환원, 석출된 은 결정입자의 크기도 비례하여 증가되었다.

3) 은 나노코팅의 두께가 증가함에 따라 반사율이 감소하고 파장이 짧을수록 반사율이 더 크게 감소하였다. 코팅의 두께 증가에 따른 반사율의 감소는 환원 석출된 은 나노입자의 크기와 밀접하게 관련된 것으로 은 입자

가 클수록 요철의 정도가 심하여 반사율이 떨어지는 것으로 판단되어진다. 그래서 가능한 미세한 은 나노입자를 석출시키고 코팅두께를 얇게 하는 것이 반사율 관점에서 바람직하며 현재의 공정에서는 1회 무전해도금 하는 것이 최적의 코팅두께로 생각되어진다.

4) 실리카 보호층이 있는 경우의 시편들이 보호층이 없는 경우에 비하여 반사율이 더 작은 것을 알 수 있었으며 이것은 실리카 보호층에 의한 빛의 흡수에 따른 추가적인 반사율의 감소로 생각되어지며 가능한 두께가 얇은 보호층을 형성하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

5) 시간의 경과에 따른 코팅의 시효현상을 분석한 결과, 시간이 경과함에 따라 반사율이 비슷한 경향으로 감소하는 것을 알 수 있었으나 은 나노코팅의 두께가 얇은 시편에서 시간에 따른 반사율 감소효과가 더 적은 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] J.M. Lee, J.T. Jeon, B.K. Jung, G.D. Lee and M.J. Moon, "Characterization of Al Films Prepared by Sputtering", J. Korean Ind. Eng. Chem. 15 (2004) 393.
- [ 2 ] M. Zaborowski and P. Dumania, "Kinetics of hillock growth in Al and Al-alloys", Microelectronic Eng. 50 (2000) 301.
- [ 3 ] S.K. Saha, R.S. Howell and M.K. Hatalis, "Elimination of hillock formation in al interconnects using Ni or Co", J. Appl. Phys. 86 (1999) 625.
- [ 4 ] B.C. Martin, C.J. Tracy, J.W. Mayer and L.E. Hendrickson, "A comparative study of hillock formation in aluminum films", Thin Solid Films 271 (1995) 64.
- [ 5 ] S. Aceto, C.Y. Chang and R.W. Vook, "Hillock growth on aluminium and aluminium alloy films", Thin Solid Films 219 (1992) 80.
- [ 6 ] A. Gladkikh, Y. Lereah, E. Glickman, M. Karpovski, A. Palevski and J. Schubert, "Hillock formation during electromigration in Cu and Al thin films: Three-dimensional grain growth", Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1214.
- [ 7 ] S.J. Hwang, J.H. Lee, C.O. Jeong and Y.C. Joo, "Effect of film thickness and annealing temperature on hillock distributions in pure Al films", Scripta Mater. 56 (2007) 17.
- [ 8 ] ASM Handbook Vol. 2 10th Ed. (1990) 1157.
- [ 9 ] H.T. Yeom and J.S. Lee, "Electroplating surface treatment", Munoon dang (2000) 265.
- [ 10 ] N.I. Kim and S.S. Jang, "Electroless plating", Dongwha-Gisul (1996) 15.