

임계압보다 높은 압력조건에서 PET 소재에 대한 구리 무전해도금에 관한 연구

이희대, 김문선*, 김남기, 윤상호¹, 김철경¹
 성균관대학교 화학공학과, ¹목원대학교 응용화학공학과
 (moonsunkim@skku.edu*)

**The Study on Performance of Copper Electroless Plating as PET Substrate
 at Higher than Critical Pressure**

Hee-Dai Lee, Moon-Sun Kim*, Nam Ki Kim, Sang-Ho Yun¹, and Chul Kyung Kim¹
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
¹Department of Applied Chemical Engineering, Mokwon University
 (moonsunkim@skku.edu*)

서론

최근 전자산업의 발전과 신소재 개발에 대한 시장 요구가 증가함에 따라 도금표면의 물성과 표면형상 제어에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 소형화, 박막화가 요구되고 있다[1]. 박막은 일반적으로 수백 nm에서 수십 μm 이내의 두께를 가지는 재료를 말하며 박막 자체가 기계적인 강도를 가질 수 없으므로 기재에 표면처리 기술을 이용하여 그 특성을 부여하고 있다.

표면처리기술은 크게 건식법과 습식법으로 나누며 습식법은 액상의 전해질로부터 금속이온을 환원시켜 도금하는 기술로 전기도금과 무전해도금이 있다[2]. 외부에서 공급되는 전류를 이용하여 음극상의 금속 표면에 다른 금속막을 석출하는 것을 전기도금이라고 하며 부도체 표면위에 전기의 공급없이 화학적으로 금속막을 환원, 석출하는 것을 무전해도금이라고 한다. 기존의 무전해도금은 독성이 강한 폐수와 VOC 발생으로 환경문제를 발생시키고 박막도금의 한계, 미세 조직에 대한 미도금 현상, 기재층 표면형상에 따른 도금두께의 불균일성, 복잡한 표면형상으로 인한 미도금 발생 등으로 기술적인 한계를 가지고 있었다[3,4]. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 초임계 유체를 이용한 새로운 도금기술이 제안되었다[5].

초임계 유체는 임계압력 이상에서 존재하고 있는 유체를 말하며 밀도의 다변성, 흡수성, 침투성, 높은 분산성, 열전달 및 물질전달 능력이 우수한 물질로 초기에는 추출과 분리 기술에 한정되었으나 난분해성 물질 용해, 초순도 천연물 추출, 반도체 표면 세정, 나노 입자 합성, 폴리머 분해 염색 등으로 확대되고 있다[5]. 초임계 유체를 이용한 전기도금 분야에서는 도금액의 사용을 줄여 폐수 발생량을 현저히 줄였으며, 도금욕의 분산성을 개선한 바 있다[6]. 특히 압력을 제어하여 초임계 유체의 용해도를 조절할 수 있었으며 이러한 용해도 제어기술은 무전해 도금에도 사용할 수 있을 것으로 예상되었다[7]. 초임계 유체로 가장 널리 사용하는 이산화탄소($T_c=31.1\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=7.4\text{ MPa}$)는 무독성, 불연성이면서 용해도가 액상 용매보다 크고 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있다[3].

본 연구에서는 이산화탄소 초임계유체가 구리 무전해도금에 사용할 수 있다는 타당성을 검토하고 압력 제어에 따른 도금효과를 비교했다.

실 험

PET (poly ethylene telephthalate) 필름[(주)SKC, SH30 100 μm , 대한민국]을 10×20 mm의 크기로 잘라 구리도금의 피도체로 사용했다. PET 필름 표면에 에너지를 부여하기 위해 염산으로 에칭을 실시했으며 수세후 건조시켰다. 구리도금액의 조성은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 6 \sim 12$ g/L, $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 20 \sim 50$ g/L, $\text{HCHO} = 5 \sim 12$ g/L이며 pH는 수산화나트륨을 사용하여 12.3으로 조정했다. 이러한 도금조건은 예비실험을 통해 설정되었다.

무전해 도금은 Fig. 1과 같은 구조를 갖는 장치(일신오토클레이브, 대한민국)를 사용하였다. 초임계 유체로 사용되는 이산화탄소는 제 1 저장조(1)에 보관되었다가 냉각기(2)에서 1차적으로 -5 $^{\circ}\text{C}$ 로 급냉시킨다. 급냉시킨 이산화탄소는 제 2 저장조(4)에서 공급되는 도금욕과 혼합기(5)에서 혼합한 후 고압펌프(6)를 통해 도금조(8)로 이동된다. 도금조는 도금이 일어나는 반응기(7)가 포함되어 있으며, 압력, 온도와 교반속도는 조절기(3)로 조절할 수 있다. 조절 가능한 반응기의 압력은 최대 20 MPa, 온도는 최대 200 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 교반속도는 최대 1700 rpm까지 조절이 가능하다. 반응기는 300 cm^3 의 크기로 원기둥 형태로 되어 있다. 안전사고를 방지하기 위해 예방 제어장치(9)가 있으며, 도금이 종료된 후 도금조 내의 잔존하는 도금액을 회수하는 회수관(10)이 있다. 고압에서의 도금은 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도조건에서 가장 양호했으며 초임계유체와 도금용액의 부피비는 1:9가 최적이었다. 9~15 MPa의 범위에서 압력을 변화시키면서 도금을 실시했다.

결과 및 고찰

이산화탄소 초임계 유체와 도금액을 1:9로 혼합한 도금욕에서 PET 필름에 대한 구리 무전해도금을 실시했으며 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지했다. 압력은 이산화탄소의 임계압력인 7.4 MPa보다 안정화된 9 MPa부터 실험을 실시했으며 예비 연구결과를 토대로 연구효율성이 유지되는 15 MPa까지 압력을 조절했다. 15 MPa의 압력조건에서 도금이 진행되는 도금액의 형상은 Fig. 2와 같다. 초기에는 도금액 사이에 이산화탄소 초임계 유체가 기포상태로 분리되어 있었으나 15 MPa로 압력이 올라감에 따라 점차 경계가 파괴되면서 도금액 속으로 섞이는 현상이 관찰되었다.

10 분 동안 15 MPa에서 도금된 구리도금막의 표면은 Fig. 3과 같다. 낮은 압력에서는 구리입자의 형상이 매우 불균일하였으나 15 MPa에서 도금된 표면에서는 상대적으로 균일한 도금입자의 형상이 확인되었다.

압력에 따른 도금막의 표면은 Fig. 4와 같다. 표면조도 변수 중 Ra(Average Roughness, 조도곡선)가 압력과 상관성이 가장 높은 것으로 나타났다. 9 MPa에서는 Ra 평균값이 0.160 μm 이었으며 최고 0.229 μm , 최저 0.103 μm 로 편차가 컸었다. 압력이 증가함에 따라 표면은 점차 평활해졌으며 15 MPa에서 Ra는 0.084 μm 이었고 최고 0.112 μm , 최저 0.063 μm 로 편차도 줄었다. 이와 같이 압력이 올라감에 따라 표면이 평활해진다는 결과는 압력이 올라갈수록 구리입자의 분산이 양호해진다는 사실을 보여주는 예이다. 따라서 압력이 증가하면 도금욕의 용해도가 증가하며 이산화탄소 초임계 유체의 영향으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 임계압력보다 높은 압력조건에서 PET 소재에 대한 구리 무전해도금에 관한 연구를 실시했으며, 예비실험을 거쳐 결정된 최적의 농도비(1:9)와 온도(25 °C)를 유지하면서 압력이 구리 무전해 도금에 미치는 영향을 관찰했다.

구리도금막의 분산상태는 15 MPa에서 가장 양호했으며 9~15 MPa의 압력범위에서 압력이 올라갈수록 구리도금막의 표면이 평활해졌다. 이와 같은 현상은 압력이 올라갈수록 도금욕에서의 구리입자의 분산이 양호했으며 압력이 증가하면 초임계 유체의 용해도가 증가한다는 사실을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Domenech, S. C., Lima, E. Jr., Drago, V., De Lima, J. C., Borges, N. G. Jr., Avila, A. O. V. and Soldi, V., "Electroless Plating of Nickel-Phosphorous on Surface-Modified Poly(ethylene terephthalate) Films," *Appl Surf sci.*, **220**, 238(2003).
2. Lee, J. H., "Wet Plating : Fundamentals and Applications of Electroplating and Electroless Plating," *Bul. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **12**(6), 658(1999).
3. Antunes, P., Gil, O. and Bernando-Gil, M. G., "Supercritical Fluid Extraction of Organochlorines from Fish Muscle with Different Sample Preparation," *J. Supercrit. Fluid.*, **25**, 135(2003).
4. Lee, C. T., "Ecological Chromium Plating by Trivalent Chromium," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(8), 831(2001).
5. Kim, M. S. and Kim, C. K., "Nickel Electroplating on Copper Substrating on Copper Substrat in Plating Solution Containing High-Density CO₂," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 876(2005).
6. Hong, K. M., Nam, J. S., Kim, M. S., Lee, Y. C. and Chung, J. G., "Study on the Effect of Electrolyte Concentration for Nickel Nano-Electroplating in Supercritical CO₂," *Theories and appl. of chem. Eng.*, **9**(1), 90(2003).
7. Hong, K. M. and Chung, J. G., "Study on Characteristics of Nickel Plating on Copper Substrate in Supercritical CO₂," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(3), 316(2004).

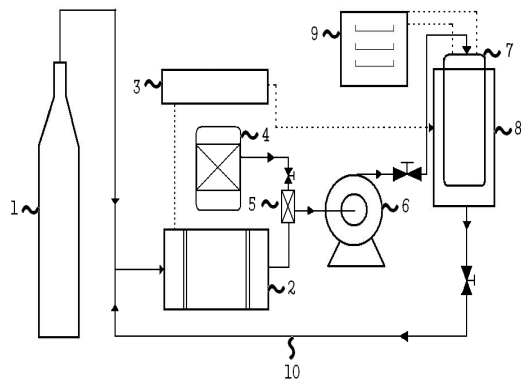


Fig. 1. Schematic diagram of electroless plating system with supercritical CO₂.



Fig. 2. Photographic image of copper bath containing 10 vol% supercritical CO₂ at 15 MPa and 25°C.

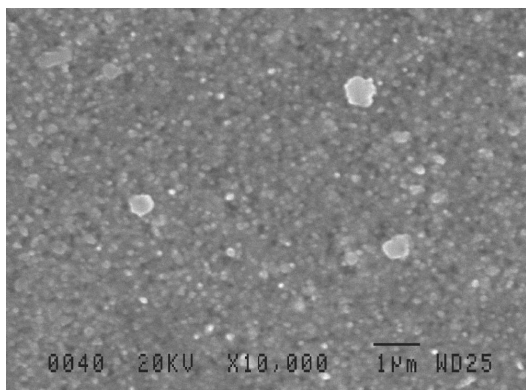


Fig. 3. SEM image of copper layer plated at 15 MPa (magnification : 10,000).

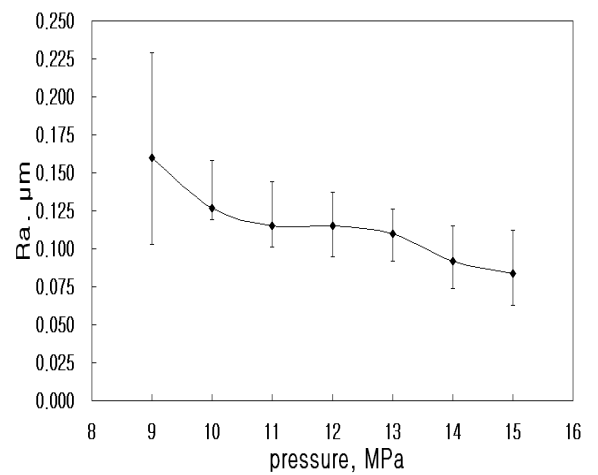


Fig. 4. Effect of pressure on roughness of copper layer plated in a plating bath containing supercritical CO₂.