

CO₂ 초임계 유체를 함유한 구리도금액을 이용한 전자부품용 도전성 PET 필름 제조

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

Preparation of Conductive PET Film for Electronic Parts in Copper Plating Solution Containing Supercritical CO₂

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

서론

도금(plating)이라고 하는 것은 금속이나 비금속 표면에 기능성을 부여하기 위해 금속 막을 입히는 처리기술을 말하며 전기도금, 화학도금, 용융도금, 진공도금, 침투도금, 이온도금 등이 있다. 도금은 장식성, 내식성 등의 기능 외에도 경도, 내마모성, 윤활성, 내scratch성 등의 기계적인 특성과 전기전도성, 접촉특성, 자기특성, 고주파특성, 저항 특성, 전자파 차폐성 등의 전기적 특성, 광반사성, 선택흡수성 등의 광학특성, 그리고 납땜성, 결합성, 접착성 등 물리적 특성을 자동차부품, 전자부품, 반도체부품 및 각종 기계류 부품 등에 부여할 수 있는 중요한 핵심기술이다. 도금기술은 크게 습식법과 건식법이 있으며 습식법은 액상 상태에서 기재 표면에 금속이온을 환원시키는 방법이며 전기도금과 무전해도금 등이 있다. 건식법은 진공 확산기술을 이용하여 반응성이 좋은 기상에서 도금하는 것으로 CVD (chemical vapor deposition)와 PVD (physical vapor deposition) 등이 있다[1]. 기존의 도금공정은 독성의 강한 폐수와 VOC 발생으로 많은 환경비 부담을 갖게 되었을 뿐만 아니라 박막 도금의 한계, 미세 조직에 대한 미도금 현상 등으로 기술적인 적용 한계를 갖게 되었다[2].

초임계 유체는 밀도의 다변성, 흡수성, 침투성, 높은 분산성, 열전달 및 물질전달 능력이 우수한 물질로 초기에는 추출과 분리기술에 한정되었으나 난분해성 물질 용해, 초순도 천연물 추출, 반도체 표면 세정, 나노입자 합성, 폴리머 분해, 염색 등으로 확대되고 있으며[3] 전기도금 분야에서는 도금액의 분산성 개선과 독성폐수 발생절감을 위해 초임계 유체를 응용하고 있다[4]. 최근 전자부품용 고투명 도전성 필름에 대한 요구가 증감함에 따라 PET 필름을 기재로 하고 그 위에 박막으로 구리도금을 실시하는 기술개발에 대한 관심이 높아지고 있다[5]. 임계 유체로 가장 널리 사용되는 이산화탄소($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=7.4\text{ MPa}$)는 인체에 독성이 없고 용해도가 액상 용매보다 크고 부식성이 없으며 비교적 저렴하게 구입할 수 있다는 장점을 가지고 있다[6].

본 실험에서는 이산화탄소 초임계유체를 함유한 구리도금액을 이용하여 도전성 PET 필름을 제작하였다.

본론

PET 필름((주)SKC, SH 30 대한민국)을 $10 \times 10\text{ mm}$ 의 크기로 잘라 도금 기재로 사용했다. 필름 표면의 활성화 상태를 촉진하기 위해 10 % 황산(H_2SO_4)용액에서 약 30 분간 침

적한 후 건조해서 사용했다. 구리도금액의 조성은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 , PdCl_2 가 각각 0.025 M, 0.002 M, 0.16 M, 0.01M이며 pH 12로 조정했다.

초임계유체 도금은 Fig. 1과 같은 구조를 갖은 장치(supercritical nano-plating, 일신오토클레이브, 대한민국)를 사용하였으며 반응기의 용량은 300 cm^3 이며 합금으로 되어 있다. 또 도금을 실시하는 도금조의 모습은 Fig. 2와 같다. 저장조에서 나온 이산화탄소는 냉각조에서 액화시킨 다음, 고압 펌프를 통해 도금반응기에 공급했다. 도금은 압력 7~17 MPa, 온도 40~65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시했으며 도금액속에 함유되어 있는 이산화탄소 초임계유체의 체적분율은 10~50 vol% 였다.

실험 및 결과

구리도금액과 계면활성제 농도 변화

초임계유체를 이용한 도금실험을 하기 전에 최적의 에멀전상의 구리도금액을 제조하기 위해 상온에서 헥산/구리도금액/계면활성제로 구성된 에멀전 용액으로 구리도금액의 조건과 계면활성제 농도를 결정했다. 헥산은 초임계 이산화탄소와 물성이 가장 유사하여 상온에서의 실험에 사용되고 있다. 계면활성제는 헥산과 구리도금액이 균일하게 혼합될 때까지 첨가량을 증가시켰으며 2%를 넣었을 때 Fig.3과 같이 가장 안정했다.

구리도금액과 온도의 변화

초임계 유체를 이용한 도금에 있어서 온도가 도금에 미치는 영향을 알아보았다. 온도는 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 55 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시키면서 도금상태를 관찰했다. 온도 45 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 도금이 일어나지 않았으며, 55 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 도금상태가 불균일했다. 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 도금의 형성과 입자의 크기가 균일하게 도금되었다. 초임계 유체를 용매로 한 구리도금에서는 50 $^{\circ}\text{C}$ 가 최적으로 판단되었다.

구리도금액과 압력의 변화

초임계 유체를 이용한 도금에 있어서 압력의 변화가 도금에 미치는 영향을 알아보기 위해 온도 50 $^{\circ}\text{C}$ 를 고정시키고 압력을 13 MPa에서 16 MPa까지 증가시키면서 압력의 영향을 평가하였다. 압력이 증가하면 증가할수록 표면조직의 형성의 크기와 모양이 증가하였다. 이러한 결과는 압력이 증가함에 따라 초임계유체의 용해도가 증가하여 에멀전 용액의 분산성이 향상된 결과로 추정되었다.

도금층의 표면조도 측정

계면활성제의 최적 농도와 최적의 온도, 압력으로 초임계 유체를 이용한 구리도금을 실시하였다. 초임계유체를 이용한 구리도금의 경우 습식도금에 비해 그 결정이 매우 작았으며 매우 치밀하게 도금된 것으로 보여 진다.

도금 표면의 표면조도(surface roughness)는 여러 인자의 영향을 받으며 표면 특성을 평가하는 주요한 항목이 되고 있다. 본 연구에서는 초임계 유체를 이용한 구리도금의 조건이 표면조도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 2차원 표면조도계를 이용하여 표면조도를 측정하였다. 표면조도는 0.25 mm cut-off 조건에서 측정하였으며 R_a (center line average roughness)의 경우 평균 0.0899 μm [Fig.4]였다. R_a 는 중심선 평균조도라 하며, peak와 valley들의 평균 높이를 구한 것이다.

결론

본 연구에서는 이산화탄소를 초임계 유체를 사용하여 Supercritical nano-plating법에

의한 구리도금을 실시하였으며 반응온도, 반응압력, 에멀전 조성, 계면활성제의 농도 및 표면조도측정 등이 도금층에 미치는 영향에 관한 실험을 실시하였으며 다음에 결론을 얻었다.

1. 2 vol% 계면활성제 농도조건에서 가장 낮은 저항값과 가장 높은 전도도를 각각 나타냈다.

2. 도금의 적합한 최적의 전해질과 이산화탄소의 부피비는 4:6이었으며 온도 50℃ 조건에서 도금의 형성과 입자의 크기가 균일하게 도금되었으며, 압력은 13 MPa에서 16 MPa 범위에서 도금을 실시한 결과 압력이 높을수록 도금층 표면의 분산성이 향상되었다.

3. Supercritical nano-plating법에 의해 도금된 도금층의 표면은 도금시간에 따라 구리도금층은 점점 평활해졌다.

4. 초임계 유체를 이용한 구리도금의 조건이 표면조도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 2차원 표면조도계를 이용하여 0.25 mm cut-off 조건에서 측정하여 Ra(center line average roughness)값의 경우 평균 0.0899 μ m의 값을 얻었다.

5. 초임계유체를 이용한 구리도금의 경우 습식도금에 비해 그 결정이 매우 작았으며 매우 치밀하게 도금된 것으로 보여 진다.

참고문헌

1. 新五徳長, 도금기술매뉴얼, 기전연구사, pp 129-142, 서울 (1991).
2. 이철태, "환경 친화형 3가 크롬 공정", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(8), 831 (2001).
3. 東レリサーチセンター, 超臨界流體の新しい應用, pp. 29-127, 東京 (1996).
4. M.S.Kim and C.K.Kim, "Nickel Electroplating on Copper Substrating on Copper Substrate in Plating Solution Containing High-Density CO₂", *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 876 (2005).
5. 김문선, 김남기, 이용철, 강경태, 이종호, 이화술, 정창기, "도전성이 우수한 고투명 필름의 광학전자부품 소재 응용에 관한 연구", 한국EHS 평가학회지, in press (2006).
6. Daood, H., liles, V., Gnayfeed, M., Mesazaros, B., Horvath, G., and Biacs, P., "Application of Supercritical Fluid in Dying," *J. Supercrit. Fluids*, **23**, 143 (2002).

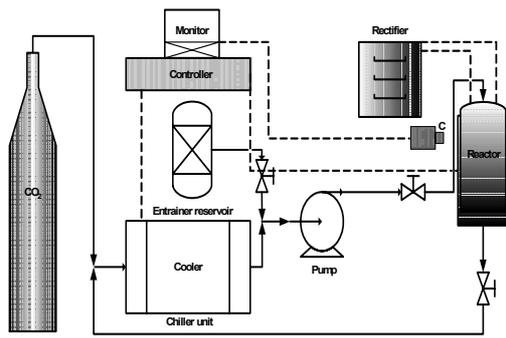


Fig.1. 초임계유체 장치 구조.



Fig. 2. 초임계장치 실제 모습.



Fig.3. 계면활성제를 2%로 첨가시킨 핵산과 구리도금액.

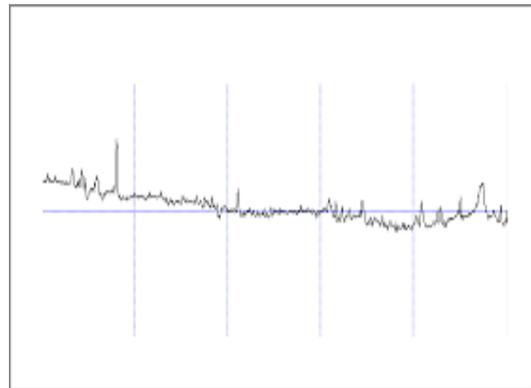


Fig.4. 2차원 표면조도계를 이용한 평균 표면조도