

PET위 Silver Catalyst를 이용한 무전해 구리 도금 대안 공정

Alternative Eelectroless Copper Plating Process Utilizing Silver Catalyst on Poly(Ethylene Terephthalate)

이흥기, 허진영, 임영생, 이건형*

한국생산기술연구원 표면처리실용화연구그룹 인천지역본부 (E-mail:bndt731@kitech.re.kr)

초 록: 현재 기술 산업에서 PET위 무전해 도금을 실행하기 위해 다양한 전처리 공정과 Catalyst가 소개되고 있다. 그 중에서 가장 일반적으로 사용되고 있는 Catalyst는 Palladium으로서 Tin과 산화 환원 반응으로 Electroless Copper Deposition 단계에서 구리 도금의 Target으로 작용하고 있다. 하지만 상대적으로 Palladium은 생산 비용이 높으며 Tin은 쉽게 산화되는 문제점이 남아 있다. 이를 대체하기 위한 대안 공정으로서 Palladium 대신 Silver를 이용하여 Catalyst로서의 역할을 하는 공정이다. 이전에 PET위 전처리 공정으로 Ultra Violet을 사용하여 표면을 개질 시키는 방법을 연구했으며, 그 후 Potassium Permanganate와 Silver Catalyst의 Mechanism을 연구 했다. PET 표면 개질을 거치면서 화학 구조가 바뀌어 표면에 Carbon Carbon Double Bond를 형성한다. 이때 Permanganate ion이 새로이 형성된 이중 결합과 반응하여 두 개의 extra -OH functional group을 생성함과 동시에 MnO₂를 만들어 표면에 흡착 시킨다. MnO₂는 전위차에 의해 Silver Ion과 Redox Reaction을 일으키며 실질적인 Catalyst 역할을 하게 된다. Silver Catalyst는 무전해 구리 도금 용액 안에서 Copper의 Target으로 작용한다.

1. 서론

PET위 무전해 도금은 Flexible Device 및 더 나아가 Wearable Device에서도 적용이 가능한 기술로서 다양한 기업과 연구 기관에서 현재 실험이 진행 중이며, 궁극적으로는 기술을 발전시켜 Marginal Cost Zero에 단계까지 발전시키려 하고 있다. Apple과 Samsung에서는 현재 이러한 Wearable Device나 Touch Screen을 개발하면서 Internet of Things (IoT)에 적용할수 있는 더욱 발전된 Smart System을 연구개발 중이다. PET 소재는 더 얇고 가벼우며 유연한 기판을 형성 할 수 있으며 가격 또한 저렴하여 가장 유망 받는 소재 중 하나로 지목되고 있다. PET위 무전해 도금을 개선된 공정으로 생산 원가 절감이라는 목표를 이루기 위해 다양한 연구가 진행 중인데, 기존에 널리 쓰이고 있던 Tin/Palladium 공정을 대신하여 값이 상대적으로 저렴하며 효과는 비슷한 대안공정이 지속적으로 요구되고 있다.

2. 본론

본 실험에서는 PET위 전처리 공정으로 UV와 KMnO₄를 상온에서 사용하여 표면 개질을 시켰으며 activation을 위한 catalyst로 Palladium(Pd)를 대신하여 Silver Nitrate(AgNO₃)를 이용하였다. 표면의 화학적 구조 및 결합 그리고 성분을 분석

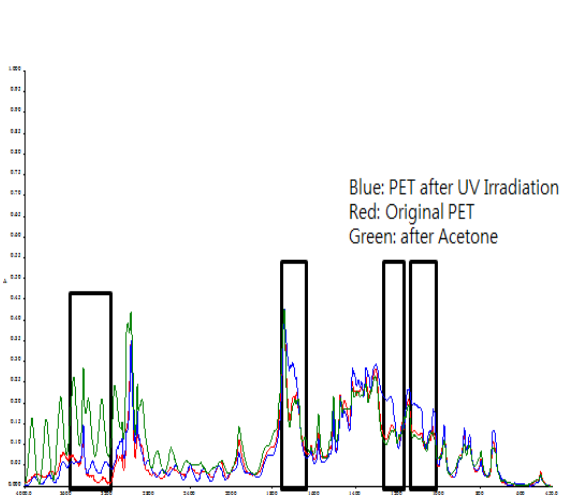


그림 1. FTIR measurements of each pretreatment process respect to original PET.

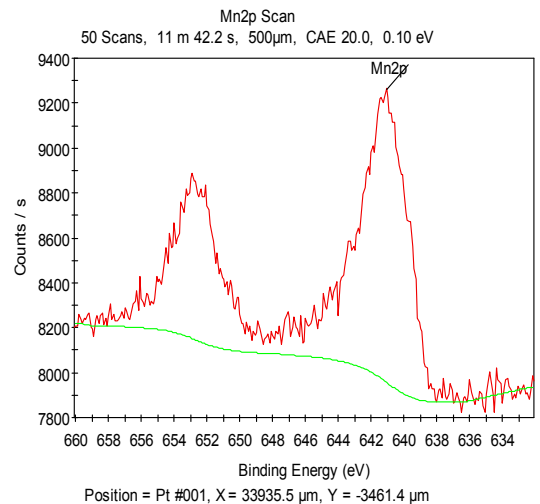


그림 2. XPS result of metal(Mn) oxide on PET surface

하기 위해 FTIR 그리고 XPS를 사용했으며 UV에 노출시킨 표면을 FTIR로 분석한 결과, PET의 구조적인 변화를 확인 할 수 있었다. 구조적인 변화로 -OH functional group의 증가와 Carboxylic Acid의 Peak의 증가를 확인 할 수 있었다. 그 후 Acetone 공정에서 탄소의 이중결합 생성을 확인 한 후 Permanganate ion을 이용한 Oxidation reaction을 통해 MnO₂를 XPS로 확인 했으며 Silver ion과의 redox reaction을 통해 Ag metal을 확인했다. MnO₂와 Permanganate ion 간의 Electrode potential은 0.59eV이며, Silver ion의 환원시 Electrode potential은 0.799로 전위차에 의한 환원이 이루어진 것으로 판단되고 있다.

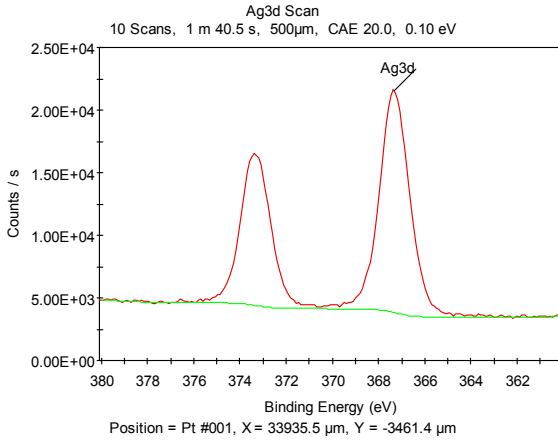


그림 3. XPS result of Silver metal on PET surface

3. 결론

얇은 PET 위 무전해 구리 도금을 실시하기 위해 기존에 사용해 왔던 NaOH 및 KOH를 적용한 표면 개질 전처리 공정 대신 roughness의 변화가 아닌 화학적 구조 및 결합의 변형을 주어 표면의 친수성을 높이면서 PET의 특성인 투명도 및 유연성을 유지하면서 무전해 구리 도금이 가능한 전처리 공정을 실시했다. 결과적으로 PET의 기본 특성은 살리면서 Palladium을 대체 하여 Silver를 사용하여 접합력 또한 상승했고, PET의 손상 또한 최소한으로 하였다. 기본적으로 무전해 구리 도금이 실행하기 위해 친수성을 높이는 방법으로 UV와 KMnO₄을 사용했으며 강한 산화제로 작용하여 PET 표면에 친수성을 높이는 역할을 했다. 기존 공정보다 더 적은 생산비용과 공정단계로 인해 비용절감이라는 측면에서도 나은 결과를 보였다.

참고문헌

- Gunnar Schon, ESCA Studies of Ag, Ag₂O and AgO, Division of Chemical Technology, ACTA Chemica Scandinavica, The Lund Institute of Technology, Chemical Center, p 2623-2633, 1973
- B.J. Holland, J.N. Hay, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy, The University of Birmingham, Polymer 43, p 1835-1847, 2002
- Xiang-Dong Liu, Yu-Ming Yang, UV- assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement, Changchun Institute of Applied Chemistry, Applied Surface Science 264, 2013
- Roger Smart, Stewart McIntyre, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Department of Physics and Material Science, City University of Hong Kong, Surface Science Western, 2013
- G.J.M Fechine, M.S. Rabello, Surface Characterization of Photodegraded Poly(ethylene terephthalate). Federal University of Pernambuco, Brazil, Polymer 45, p 2303-2308, 2004
- Yong Wang, Xinli Jing, Adhesion Improvement of Electroless Copper Plating on Phenolic Resin Matrix Composite Through a Tin-Free Sensitization Process, Xi'an Jiaotong University, China, Applied Surface Science 271, p 303-310, 2013
- S. Venkatachalam, et al. "Degradation and Recyclability of Poly(Ethylene Terephthalate)", Chapter 4, InTech, page 78-82.
- Peter Larkin (25 May 2011). *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier. ISBN 978-0-12-386984-5. Retrieved 5 December 2012.
- "ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories".
- Paul Kelter. et al, "Chemistry: The Practical Science" Chapter 6.2 Electromagnetic Radiation, Charles Hartford, page 211-240.
- Blanksby, S. J. et al, (2003). "Bond Dissociation Energies of Organic Molecules". *Acc. Chem. Res.* **36** (4): 255-263.