

# 습식법에 의한 PI 필름의 표면처리가 Pd(II) 촉매잉크의 인쇄특성에 미치는 영향

## Effect of the surface modified PI film by wet process on the printing properties of the Pd(II)-catalyzed ink

\*서승욱<sup>1</sup>, 김숙현<sup>1,2</sup>, 김장중<sup>1,3</sup>, 박병기<sup>1</sup>, 김동수<sup>4</sup>

\*S. W. Suh<sup>1</sup>, S. H. Kim<sup>1,2</sup>, J. J. Kim<sup>1,3</sup>, B. K. Park(bkpark@kriict.re.kr)<sup>1</sup>, D. S. Kim<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 한국화학연구원, <sup>2</sup> 과학기술연합대학원대학교, <sup>3</sup> 충남대학교, <sup>4</sup> 한국기계연구원

Key words : Pd(II) catalyzed ink, printing property, surface modification, wet process

### 1. 서론

FPC의 절연층으로 사용되는 PI(Polyimide) film은 열안정성, 내화학성, 기계적 강도가 우수한 소재로 각광받고 있는 고분자 재료로 FPC 분야에 적용이 확대되고 있는 추세에 있다.<sup>1</sup> 하지만 표면에 극성기가 없기 때문에 금속이나 고분자 물질과의 접착력이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 폴리이미드 필름의 표면처리를 통하여 작용기의 도입에 대한 연구가 집중적으로 진행되어 왔다.

PI film의 표면처리 방법에는 건식방법과 습식방법이 있다. 건식방법에는 플라즈마 처리, 이온빔 처리, 암모니아 처리 등이 있고, 습식방법에는 NaOH, KOH, 히드라진, 아민수용액 등이 있다. 이 중에서 습식방법은 단순한 공정 및 설비, 높은 생산성과 낮은 가격으로 건식방법보다 선호되고 있다. 특히 KOH 방법은 표면처리의 신속성으로 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>2</sup>

최근, PI film에 구리층을 형성함으로써 두께 조절을 용이하게 하여 향후 초미세 회로패턴의 제조를 가능하게 하도록 하는 연구가 진행되고 있다.<sup>3,4</sup>

본 연구에서는 낮은 농도를 갖는 수용액 상태의 Pd(II) 촉매 잉크를 제조하여 잉크젯 프린터로 PI film의 표면위에 프린팅을 실시한 후 화학적 환원처리와 무전해 구리 도금을 실시하였다. 이 방법은 전기적, 열적으로 안정한 PI film에 대면적의 고해상도를 가진 회로를 제작하는 편리하고 간편한 방법이다.

### 2. 실험

#### 2.1 Pd(II) 잉크의 제조

PdCl<sub>2</sub>와 NH<sub>4</sub>Cl를 각각 무게를 측정하여 비이커에 넣고 증류수로 완전히 녹인다. 1시간 동안 교반하여 맑은 노란색 용액으로 만든다. 여기에 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 2-propanol을 소량 가한다. 그 다음 충분히 교반한 후 여과지를 이용하여 여과한다. 최종용액은 저온(약 4°C)에서 보관하였다.

#### 2.2 PI film의 표면처리

PI film은 시판제품 TW-PI025를 사용하였고, 기판 표면을 개질하기 위해서 KOH 용액을 제조하여 농도와 시간별로 침지한 후 증류수로 세척하였다. 일반적으로, KOH 1M ~ 10M 용액에 5x8cm로 자른 후 1min ~ 60min 침지하였다. 그 후 증류수로 세척한 후 실온에서 건조하였다.

#### 2.3 PI film의 프린팅 및 환원

프린팅 패턴은 HP Deskjet printer를 사용하여 얻었다. 표면 처리된 PI film은 OHP film에 고정된 후 프린트하였다.

프린팅 후 60°C에서 건조하였다. 그전후 0.1M NaBH<sub>4</sub> 용액으로 액상 환원시켰다. 그 다음 증류수로 세척한 후 실온에서 건조하였다.

#### 2.4 무전해구리도금

무전해 도금액은 0.875M NaOH, 0.222M EDTA, 0.100M CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 35% Formaldehyde(4mL)를 혼합하여 제조하였다. pH = 12 ~ 13으로 조절하였다. 도금조건은 실온에서 1시간 도금하였다. 도금 후 증류수로 여러 번 세척하여 실온에서 건조하였다.

### 3. 결과

#### 3.1 Pd(II) 잉크 특성 분석

합성된 Pd(II) 잉크는 PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>의 착물 형태로 존재하고, 측정된 UV/vis 스펙트럼은 d-d 전이에 의해 423nm에서 최대 흡광도를 보인다. 2주 후 UV/vis 스펙트럼에서는 415nm에서 최대 흡광도 값이 나타나는데, 이는 [PdCl(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>로 수화되었음을 의미한다.<sup>5</sup> 한편, 잉크의 점도는 1.5cP, pH는 2.47, 표면장력은 46.04 mN/m이다. 낮은 pH를 개선하기 위해서 2-aminoethanole을 소량 첨가하였다.

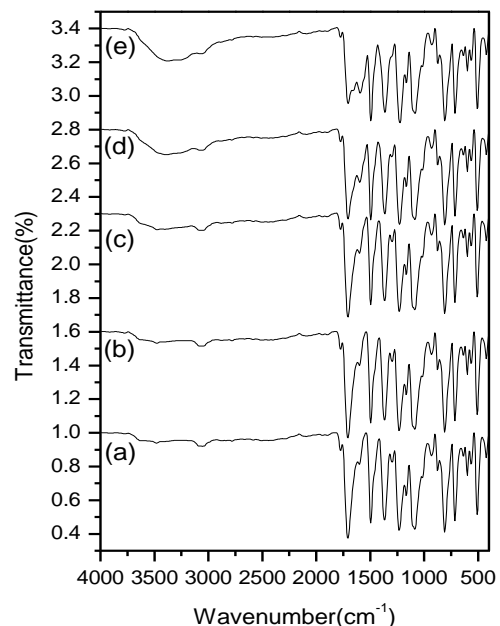


Fig. 1. FTIR-ATR spectra of the PI film treated at 1M KOH solution (a) 0min, (b) 1min, (c) 10min, (d) 30min, (e) 60min.

### 3.2 PI film의 표면처리 후 특성 분석

표면 처리 전 PI film의 접촉각(48.67°)과 1M KOH 농도에서 표면 처리된 후 접촉각(35.84°)의 차이는 약 13°정도 차이가 난다. 그 이후로 KOH의 농도가 점점 증가해서 7M이 되어도 큰 차이가 없다.(34~36°) 결국 KOH 농도는 1M 이상이 되어도 별 의미가 없으므로 1M이 적당할 것으로 사료된다.

또한, 표면개질에 관한 특성분석으로 적외선분광분석을 하였다. 그림 1을 보면 알 수 있듯이 화학적 개질은 1.0 M KOH 10min에서부터 변화가 시작되면서 시간이 증가할수록 현저하게 변하는 것을 알 수 있다.

### 3.3 무전해구리도금

표면 처리된 PI film에 프린팅하여 결합된 Pd(II) 이온을 Pd 금속으로 환원한 후 구리도금액으로 처리한다. 표면처리제 KOH 용액의 농도에 따라서 각각 다른 구리 선폭의 모양을 볼 수 있다. 최적의 결과는 KOH 1.0~3.0M에서 나타난다.(Fig. 2)

## 4. 결론

연성인쇄회로기판을 만들기 위해서 저가형 Pd 촉매잉크를 합성하고, 습식 표면 개질한 PI film에 프린팅하여 무전해 구리도금으로 선택적으로 구리패턴을 얻었다.

Pd(II) 촉매잉크는 증류수를 용매로 사용하여 0.01M의 낮은 농도로 합성하여 소량을 사용하였다. 낮은 pH를 개선하기 위해서 2-aminoethanole을 첨가하였다. 프린팅 매체로 사용한 PI film 표면에 극성기가 없기 때문에 표면처리를 하여 개선시켰다. 대표적인 습식법인 KOH 용액을 사용하였다. 처리 농도는 KOH 1M 10min이 적당한 것으로 나타났다. 그리고 프린팅한 PI film에 결합된 Pd 이온을 환원시키기 위해서 0.1M NaBH<sub>4</sub>를 사용하여 10min 정도 침지한 후 세척한다.

다음으로 미리 준비해 놓은 무전해 구리도금액(pH=12.5)에서 1시간 동안 도금을 하면 선명하고 좋은 구리선을 얻을 수 있다.

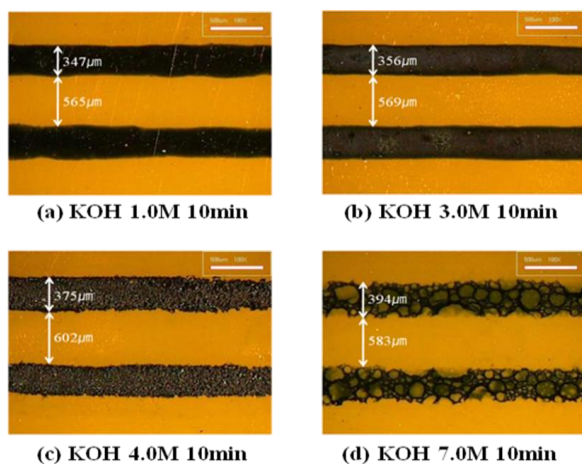


Fig. 2. Microscope images of Cu patterns on the PI films of different KOH solution

## 후기

이 연구는 지식경제부 전략기술개발사업의 연구비 지원으

로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. L. Giovangrandi, K. H. Gilchrist, R. H. Whittington, and G. T. A. Kovacs., *Sensor and Actuators B*, Vol. 113, pp. 545-554, 2006.
2. K. W. Lee, S. P. Kowalezyk, J. M. Shaw., *Macromolecules*, Vol. 23, pp. 2097, 1990.
3. Weixing Yu, Tze-Man Ko., *European Polymer Journal*, Vol. 37, pp. 1791-1799, 2001.
4. S. M. Ho, T.-H. Wang, H.-L. Chen, K.-M. Chen, S.-M. Lian, A. Hung., *Journal Applied Polymer Science*, Vol. 51, pp. 1373, 1994.
5. L. I. Elding., *Inog. Chim. Acta*, 6, pp. 647-651, 1972.