

## 과망간산염의 산화 과정을 응용한 PET 위 무전해 도금의 은 활성화 공정

### Silver Activation Process Utilizing Permanganate Oxidation for Electroless Copper Plating on PET

이흥기, 허진영, 임영생, 이진형\*

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

**초 록:** 본 실험에서는 PET 위 무전해 도금을 위한 대안 공정 개발을 목적으로 은(Ag)와 과망간산염( $MnO_4^-$ )를 사용하여 기존에 일반적으로 사용된 Sn/Pd의 Sensitization과 Activation process를 대체하는 기술을 연구했다. Palladium(Pd)의 경우 공정 비용에서 높은 부분을 차지하기 때문에 이를 대신하여 Ag를 사용했으며, PET 표면의 전처리를 위해 Ultra Violet과 과망간산염을 이용하여 표면의 친수성을 높였다. 과망간산염을 사용하여 표면을 전처리하는 과정에서 이산화망간( $MnO_2$ )과 알코올 작용기가 생성되는데 Ag activation 단계에서 촉매 생성에 중간 매개체 역할을 하는 것으로 사료된다. 이와 같은 결론을 도출 하기 위해서 표면 위 Ag의 화학적 구조 및 상 분석을 위해 XPS와 TEM이 사용되었으며 표면에서 Ag는 Ag-O와 같은 Silver oxide의 형태와 Ag-Mn-O와 같은 Compound로 무전해 도금을 위한 촉매 역할 하는 것으로 판단된다.

#### 1. 서론

전 세계적으로 Wearable device 및 Flexible device의 생산 목적으로 새로운 소재 및 공정 개발을 위해 기업과 기관에서 다양한 연구가 진행되고 있다. 현재 주목 받고 있는 다양한 소재들 중 하나인 PET는 가벼우면서 유연하며 상대적으로 다른 소재들과 비교했을 시 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다. 또한 투과성이 좋아 Metal Mesh등 Touch Screen Panel에도 적용되고 있다. PET를 Wearable device와 같은 전자기기에 적용하기 위해서 전도성이 있는 금속을 표면에 증착 또는 전착하는 기술이 요구되며 이러한 기술 개발이 여러 분야에서 진행되고 있다. 이 과정에서 사용되는 방법은 건식과 습식으로 나뉘는데 건식으로 표면위에 금속으로 Patterning 하는 방식이 많이 쓰이고 있는데 표면에 Pattern을 조정하기 수월한 면이 크게 작용한 것으로 생각된다. 하지만 이러한 방식은 장비의 가격이 고가이기 때문에 초기 자본이 높으며 유지와 보수비용이 높은 단점이 있다. 따라서 이러한 단점은 극복하며 성능 면에서 비슷하거나 더 나은 제품을 생산할 수 있는 새로운 대안공정 개발이 필요하다.

#### 2. 본론

이 실험에서는 대안 공정으로 PET 위 과망간산염( $MnO_4^-$ )을 사용하여 표면에 산화반응 일으켜 높은 친수성을 확보하는 동시에 산화과정에서 생산되는 이산화망간( $MnO_2$ )과 알코올 작용기를 이용하여 팔라듐(Pd)과 같은 고가의 금속 대신 상대적으로 값이 저렴한 은(Ag)을 촉매로 사용하는 공정에 대해 연구하였다. 이전에 널리 사용된 Sn/Pd 공정의 경우 Sn과 Pd의 산화환원 반응에 의해 Pure Pd metal이 생성되어 촉매로서의 역할을 수행 했으나, 본 실험에서의 Ag는 이산화망간과의 산화환원 반응과 더불어 PET 표면 위 작용기들과 반응하여 Ag-O(Silver Oxide) 형태로 촉매 역할을 하는 것으로 사료된다. XPS로 표면에서 Ag의 화학적 반응을 관찰한 결과, Silver pure metal과 함께 Silver oxide도 관찰 되었으며, 이러한 Silver oxide는 표면에 남아 있는 과망간산염과의 화학적 반응 그리고 이산화망간과의 산화환원 반응에 의해 생성된 것으로 예상하여 TEM으로 표면 위 금속의 화학적 구조 및 상 분석을 실시하였다.

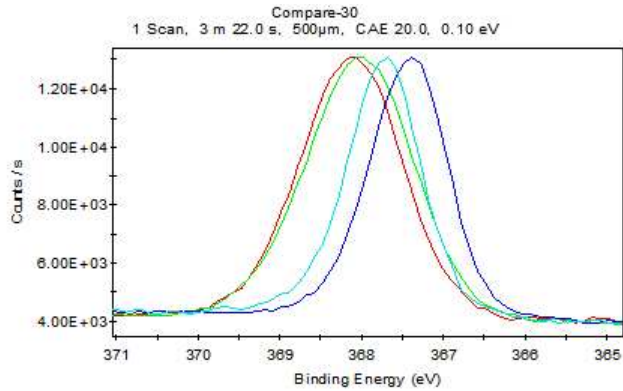


Figure 1 XPS measurements of Silver oxide on PET Surface

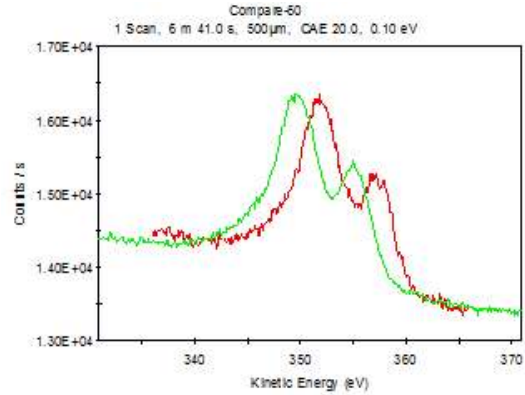


Figure 2 Auger peaks of Silver oxide on PET surface

### 3. 결론

실험결과 PET 위 무전해 도금 대안 공정은 기존에 사용된 습식(Wet Chemical) 방식은 그대로 유지 하면서 고가인 Palladium 을 Ag로 대체하여 공정비용은 감소 시켰으며 또한 Ultra Violet이 조사된 PET 표면에서만 과망간산염과 은 그리고 알코올 작용기가 화학적 반응을 일으켜 Ag 촉매가 생성되는 것으로 판단된다. 이는 구조적으로 PET 표면과 무전해 도금 사이의 접합력 또한 증가 시키며 이와 더불어 Touch Screen Panel 또는 Wearable device에 적용 가능한 Metal Mesh를 생산하는데 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. Gunnar Schon, ESCA Studies of Ag, Ag<sub>2</sub>O and AgO, Division of Chemical Technology, ACTA Chemica Scandinavica, The Lund Institute of Technology, Chemical Center, p 2623-2633, 1973
2. 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
3. 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
4. Roger Smart, Stewart McIntyre, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Department of Physics and Material Science, City University of Hong Kong, Surface Science Western, 2013
5. 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
6. 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
7. S. Venkatachalam, et al. "Degradation and Recyclability of Poly(Ethylene Terephthalate)", Chapter 4, InTech, page 78-82.
8. Peter Larkin (25 May 2011). *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier. ISBN 978-0-12-386984-5. Retrieved 5 December 2012.
9. "ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories".
10. Paul Kelter. et al, "Chemistry: The Practical Science" Chapter 6.2 Electromagnetic Radiation, Charles Hartford, page 211-240.
11. Blanksby, S. J. et al, (2003). "Bond Dissociation Energies of Organic Molecules". *Acc. Chem. Res.* 36 (4): 255-263.