

무전해 동도금 피막의 접착력 향상에 관한 연구
- PET 필름의 전처리 조건의 영향 -

오경화[†] · 김동준* · 김성훈*

중앙대학교 가정교육학과, *한양대학교 섬유고분자공학과 기능성고분자신소재연구센터
(2000년 11월 4일 접수)

Adhesion Improvement of Electroless Copper Plated Layer on PET Film
- Effect of Pretreatment Conditions -

Kyung Wha Oh[†], Dong Jun Kim*, and Seong Hun Kim*

Department of Home Economics Education, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*Department of Fiber & Polymer Engineering, Center for Advanced Functional Polymers,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : kwhaoh@cau.ac.kr

(Received November 4, 2000)

요약: 무전해도금법을 이용하여 구리/PET 필름 복합재료를 제조하였으며 에칭방법과 촉매액의 조성 및 acceleration 방법을 달리하여 PET 필름과 무전해도금된 구리 피막간의 접착력을 향상시키고자 하였다. HCl 용액으로 에칭된 PET 필름은 NaOH에 의한 것보다 더욱 세밀하게 에칭되어져 구리와 PET 필름간의 접착력은 향상되었으나 전자파 차폐효과는 유사한 경향을 보였다. 촉매액의 조성변화에 따른 영향을 살펴본 결과 PdCl₂ : SnCl₂의 몰비가 1 : 4에서 1 : 16으로 증가할수록 PET 필름 위에 적층된 Pd/Sn 콜로이드 입자들의 크기가 감소하며 고르게 분포되는 경향을 보였다. 따라서 이들의 몰비가 증가할수록 구리도금이 균일하고 조밀하게 이루어져 접착력 및 차폐효과가 증가하였다. 또한 NaOH보다 HCl로 acceleration한 경우 촉매입자의 크기가 작고 더 균일하게 분포되어 우수한 접착력과 도금물성을 나타내었다.

ABSTRACT: Cu/PET film composites were prepared by electroless copper plating method. In order to improve adhesion between electroless Cu plated layer and polyester (PET) film, the effect of pretreatment conditions such as etching method and mixed catalyst composition, and accelerator was investigated. Compared to NaOH etching medium, PET film was more finely etched by HCl solution, resulting in an improvement in adhesion between Cu layer and PET film. However, there were no significant differences in electromagnetic interference shielding effectiveness as a function of etching medium. The surface morphology of Cu plated PET film revealed that Pd/Sn colloidal particles became more evenly distributed in the smaller size by increasing the molar ratio of PdCl₂ : SnCl₂ from 1 : 4 to 1 : 16. With increasing the molar ratio of mixed catalyst, the adhesion and the shielding effectiveness of Cu plated PET film were increased. Furthermore, HCl was turned out to be a better accelerator than NaOH in order to enhance the activity of the mixed PdCl₂/SnCl₂ catalyst, which facilitated the formation of more uniform copper deposit on the PET film.

Keywords: polyethylene terephthalate (PET), electroless copper plating, electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI-SE), lap shear test.

서 론

최근 디지털 기기의 소형화, 경량화와 고속화가 진행됨에 따라 신호발진의 주파수가 높아지고 고주파 노이즈에 의한 장애가 심각해지면서 종전의 금속제 대신 가공성이 좋고 유연하면서 기계적인 특성이 우수한 금속/고분자 복합체에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{1,2}

전도성 피막 형성방법에는 금속박막과의 라미네이트, 전도성 코팅, 전극 스퍼터링, 진공 증착, 화염 호광 분사, 무전해 도금 등이 있다.³ 이들 중 무전해 도금법은 부도체인 고분자 재료에 금속피막을 형성할 수 있는 경제적인 방법으로 유기질 재료와 무기질 재료로 만든 부도체 표면에 직접 도금이 가능하다. 또한 복잡한 형상의 성형물에도 균일한 두께의 도금이 가능하며 금속/고분자간의 접착력이 우수하고 매우 높은 전도도를 부여하기 때문에 메모리 디스크, 인쇄회로기판, 다층기판의 층간 스루 홀, 세라믹, 플라스틱 등의 통전에 적용되고 있으며, 전자기기 등에서 발생하는 전자기파에 대한 차폐용 재료 등에 활용되고 있다.^{4,5}

무전해 도금은 전기도금과는 달리 직류 전원을 사용하지 않고 용액에 포함되어 있는 환원제의 산화반응으로 유리되는 전자에 의하여 금속이온을 환원하여 금속피막을 석출하는 방법으로 도금액의 조성 및 처리 조건의 선점뿐 아니라 피처리 재료의 종류 및 성질에 따른 전처리 또한 매우 중요하다.^{1,4,5} 다단계의 무전해도금 과정에서 부도체인 피처리 고분자 표면을 활성화시켜 고분자 기질 표면에 금속을 석출시킬 수 있게 하는 catalyzation (activation, acceleration) 단계는 금속/고분자간의 물성 및 접착력을 좌우하는 가장 중요한 과정이라 할 수 있다. 과거에는 도금금속의 석출을 용이하게 하기 위해서 SnCl₂로 부도체의 표면을 민감화(sensitizing)시킨 후에 Pt, Pd, Au 등의 염화물로 핵을 형성하는 2단계 공정을 거치는데, 점차 SnCl₂/PdCl₂ 혼합용액으로 처리하고 Sn을 제거하여 Pd핵만 기질에 남도록 하는 방법이 주류를 이루고 있다.^{4,6,7} Activation에는 PdCl₂/SnCl₂ 혼합용액을 사용하는데 Cohen 등에⁸ 따르면 이 혼합용액은 core부분이 Pd/Sn 금속알로이로, skin부분은 Sn(II) 층으로 구성되어 결국 콜로이드 입자를 형성한다고 하였다. Sn(II) 층은 콜로이드

입자의 활성을 억제시키므로 acceleration과정을 거쳐 반응에 참여하고 잔류된 Sn(II)를 제거해야 하는데, 이 과정에서 제거되지 않은 Sn(II)는 도금액과 고분자 표면을 불순하게 함으로써 도금피막의 물성을 현저히 감소시킨다.⁹⁻¹² 그러므로 반응효율과 도금속의 재활용을 위해서는 catalyzation에 관한 계속적인 연구가 요구되고 있다.

또한 기질로 사용된 PET 필름은 표면에 대한 도금 피막의 밀착성이 일반적으로 나쁘기 때문에 물리적¹³⁻¹⁵ 또는 화학적인 방법에¹⁶⁻¹⁸ 의하여 고분자 표면을 활성화시키고자 하는 연구가 보고되고 있다. 결국 PET 필름의 표면활성화에 의한 관능기의 화학적 결합을 유도하고 표면요철에 의한 표면적을 증가시킴으로써 금속/PET 필름간의 밀착성을 높여야만 한다.³

따라서 본 연구에서는 필름의 에칭방법과 무전해도금법에서 부도체 표면에 도금이 가능하게 하는 핵심단계인 촉매활성화 단계의 최적조건 확립을 통하여 이들 전처리 조건이 구리/PET간의 접착력에 미치는 영향 및 전자파 차폐효과를 고찰하였으며 이에 따른 최적의 물성을 갖는 구리/PET 필름 복합재료를 제조하고자 하였다.

실 험

시료 및 시약. 실험에 사용된 시료는 폴리에스터 필름 (100 μm, (주)SKC)을 사용하였다. 무전해도금에 사용된 시약으로는 표면활성 촉매제로 염화팔라듐(II) (palladium(II) chloride, PdCl₂, Kojima Chem. Co.)을, 이를 제외한 모든 시약은 특급시약을 사용하였다. pH를 조절하기 위하여 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)을 사용하였으며 표면에 칭액으로는 염산(37% hydrochloric acid, HCl)과 5% 수산화나트륨 용액을, 표면활성제로는 염화주석(II) (tin(II) chloride anhydrous, SnCl₂)을 사용하였다. 구리도금액의 성분으로는 황산구리(cupric sulfate, CuSO₄·5H₂O), 로셀염(Rochelle salt, potassium sodium tartrate, KOOCCH(OH)CH(OH)COONa·4H₂O), 35%의 포름알데히드(formaldehyde, HCOH)를, 산화방지액의 성분으로는 차아인산나트륨(sodium hypophosphite, NaH₂PO₂·H₂O), 구연산(citric acid, C₃H₄(OH)(COOH)₃·H₂O)을 사용

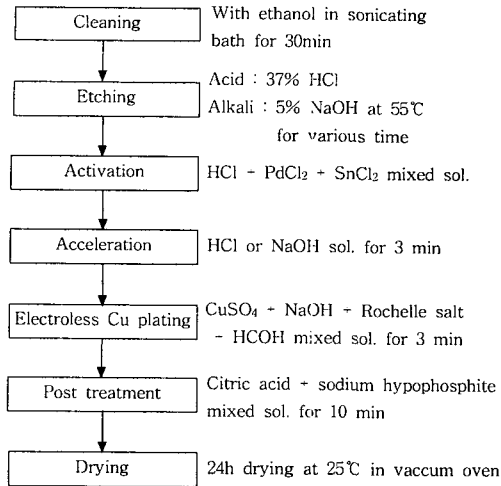


Figure 1. Flow chart of electroless copper plating on polyester film.

하였다.

무전해 구리도금. 폴리에스터 필름의 표면에 균일한 박막의 도금을 하기 위하여 Figure 1과 같은 공정순서로 무전해 도금을 시행하였으며 모든 공정은 수산화나트륨에 의한 에칭과정을 제외하고는 실온에서 시행하였다. 또한 PET 필름의 표면 불순물을 제거하기 위하여 초음파세척기에서 ethanol에 30분간 세정을 실시한 후 건조하여 사용하였다.

표면관찰. 에칭 후 폴리에스터 필름의 표면변화는 JEOL사의 JSM-6300 SEM을 사용하였으며 시편을 gold코팅한 후 10000배의 배율로 관찰하였다. 표면 요철은 PSI사의 AP-0109 AFM을 사용하여 분석하였으며 ultra lever를 이용하여 contact mode로 측정하였다. 3차원 상은 다중 스캔 후에 1 μm 사방의 면적을 기준으로 얻었으며 수직방향의 높이 차의 분포로부터 RMS (root mean square) roughness를 구하였다. 에칭과정을 거친 폴리에스터 필름을 activation 혼용액에 10분간 침지시킨 후 3분간의 acceleration 과정을 거쳐 activation, acceleration 과정에서의 촉매입자의 형태변화를 FE-SEM (JEOL JSM-6340F)을 이용하여 70000배의 배율로 관찰하였다. Activation 혼용액 비율과 acceleration의 방법은 Table 1에 나타내었다.

원소분석. Activation 후와 도금 후, 폴리에스터 필름 표면에 남아있는 팔라듐 및 구리의 함량을 조사하

Table 1. Compositions of Activation and Acceleration Baths

sample	activation bath	acceleration bath
A	0.72 M HCl+0.01 M PdCl ₂ + 0.04 M SnCl ₂ mixed sol.	1 M HCl sol.
B	0.72 M HCl+0.01 M PdCl ₂ + 0.08 M SnCl ₂ mixed sol.	1 M HCl sol.
C	0.72 M HCl+0.01 M PdCl ₂ + 0.16 M SnCl ₂ mixed sol.	×
D	0.72 M HCl+0.01 M PdCl ₂ + 0.16 M SnCl ₂ mixed sol.	1 M HCl sol.
E	0.72 M HCl+0.01 M PdCl ₂ + 0.16 M SnCl ₂ mixed sol.	1.25 M NaOH sol.

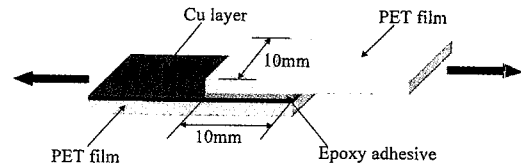


Figure 2. Scheme of lap shear sample preparation and testing.

기 위하여 ICP-AES (유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광법)를 사용하여 원소분석을 하였다.

UV-VIS Spectroscopy 측정. Activation 용액의 염화주석 함량에 따른 특성변화 및 acceleration 후 촉매액의 변화를 조사하기 위하여 UV/VIS spectrometer (UNICAM 8700)를 이용하여 200~600 nm의 범위에서 250 nm/min의 스캔속도로 측정하였다.

무전해 도금후의 부착력 테스트. 폴리에스터 필름에 적층된 구리와 필름간의 부착력을 측정하기 위하여 ASTM F 1044에 따라 변형 lap shear 시편을 제작하였으며 이의 모식도를 Figure 2에 나타내었다. 준비된 시료를 Instron (model No. 4465)을 이용하여 cross head speed 30 mm/min으로 시행하여 lap shear strength를 구하였다.

전자기파 차폐효과 분석. 무전해 동도금된 PET 필름의 차폐효과를 측정하고자 impedance analyzer HP4291A (Hewlett Packard Co., Ltd.)를 이용하여 각 주파수 대역 (100 MHz~1 GHz)에서 시료의 임피던스값을 측정하여 입사하는 전자기파의 임피던스와 차폐재료의 임피던스의 비로 반사손실에 의한 차폐효과를 측정하였다.^{19,20}

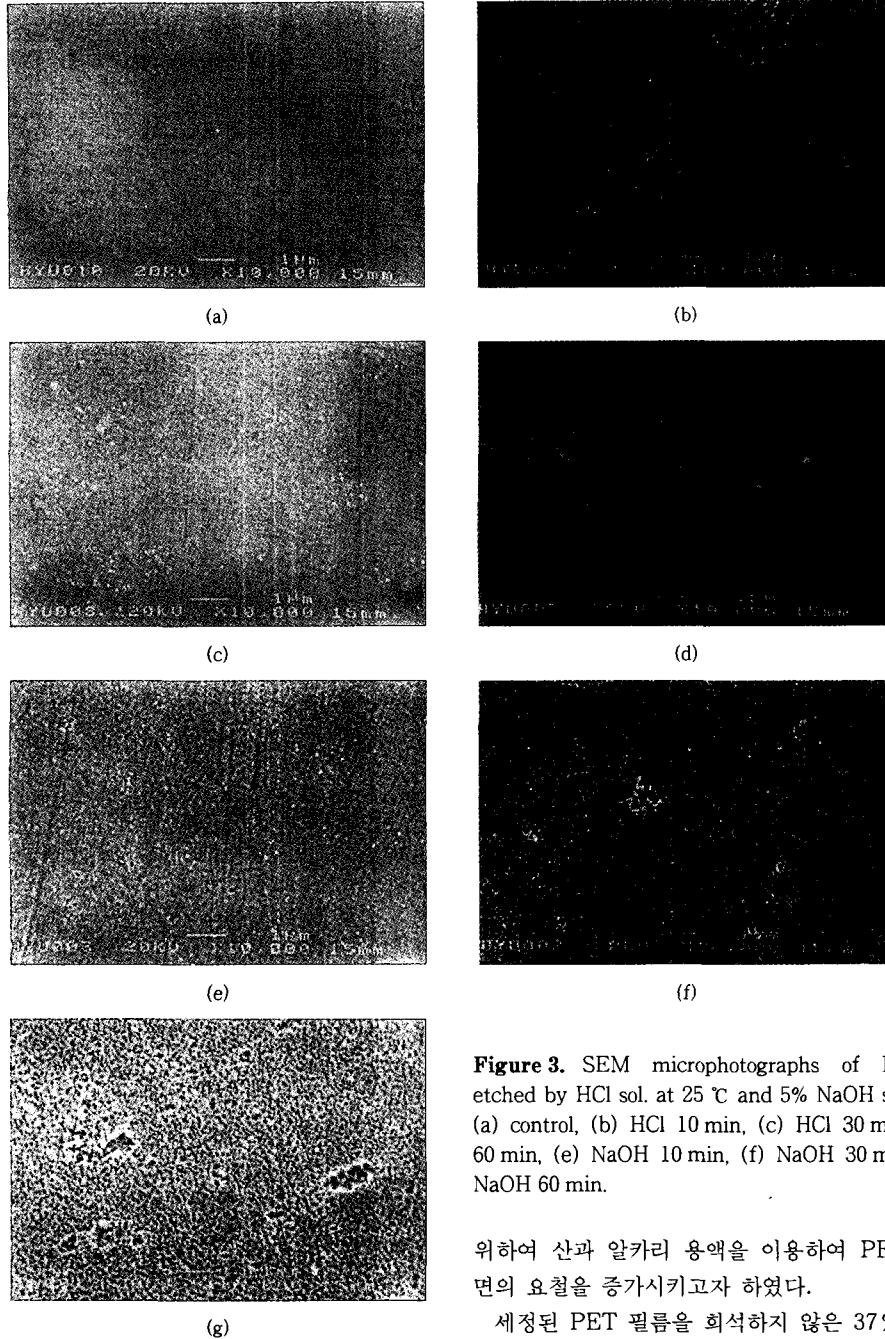


Figure 3. SEM microphotographs of PET films etched by HCl sol. at 25 °C and 5% NaOH sol. at 55 °C; (a) control, (b) HCl 10 min, (c) HCl 30 min, (d) HCl 60 min, (e) NaOH 10 min, (f) NaOH 30 min, and (g) NaOH 60 min.

위하여 산과 알카리 용액을 이용하여 PET 필름 표면의 요철을 증가시키고자 하였다.

세정된 PET 필름을 희석하지 않은 37% HCl용액과 55 °C의 5% NaOH용액에 10, 30, 60분간 침지하여 에칭에 따른 표면 형태의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 미처리 필름에 비하여, HCl에 의한 에칭시간이 증가할수록 깊고 미세한 요철이 형성됨을

결과 및 고찰

에칭에 의한 효과. 구리와와의 접착력을 증대시키기

관찰할 수 있었다. 특히, 5% NaOH 용액에 에칭된 PET 필름의 표면은 HCl로 처리한 시료보다 넓고 깊은 많은 요철들이 형성되었다.

보다 정확한 표면의 요철현상 및 거침정도를 확인하기 위하여 30분 동안 산과 알칼리 용액에 에칭시킨 PET 필름의 표면변화를 AFM으로 관찰하였으며 이를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(b)와 (c)의 에칭처리한 PET 필름의 표면형상은 (a)의 처리하지 않은 필름의 표면에 비해 요철이 뚜렷이 증가하였다. 30분 동안 에칭처리를 할 경우 HCl로 처리한 필름의 RMS roughness (Figure 4(d))는 미처리 시료에 비해 3배이상, NaOH로 처리한 경우는 4배정도 증가하는 것이 확인되었다. 그러나 HCl로 에칭한 필름의 표면과 NaOH로 처리한 필름의 표면에 형성된 요철형상을 비교한 결과, HCl로 처리된 시료표면에 보다 미세한 요철이 형성되었는데, 이로부터 표면적을 고려해볼 때 알칼리로 처리된 필름의 표면적보다 더욱 큼을 알 수 있고 따라서 촉매입자의 부착성이 견고해질 것으로 사료된다.

HCl과 NaOH 용액에서 30분간 에칭된 필름을 PdCl₂ 0.01 M, SnCl₂ 0.16 M, HCl 0.72 M의 혼합액에서 activation시킨 후 acceleration과정을 거쳐 3분간의 무전해 도금을 시행한 PET 필름에 부착된 구리의 lap shear strength를 측정된 결과 HCl의 경우 120.5 N, NaOH의 경우 106.8 N의 접착력을 보였다. 알칼리보다 산에 의한 에칭시 부착력이 더욱 효과적으로 증가하였음을 알 수 있는데 즉, 에칭정도에 따른 표면적의 증가와 함께 구리의 적층을 유도하는 촉매입자의 분포 및 적층의 균일도가 접착력에 중요한 영향을 미칠 것으로 사료된다. 표면의 에칭이 너무 과도하게 되면 요철정도는 증가할지라도 촉매입자 크기에 따른 효과적인 밀착이 일어나지 않아, 후 처리 공정에서 수반되는 수세과정 중에 촉매입자의 탈리현상 및 촉매입자의 불균일한 적층이 수반되므로 형성된 도금피막의 부착력이 감소된다.

또한 파동 임피던스와 무전해 동도금된 PET 필름의 특성 임피던스를 측정하여 반사손실을 계산하였으며 이를 Figure 5에 나타내었다. HCl 및 NaOH로 에칭된 필름에 무전해 동도금된 시료의 차폐정도는 1 GHz에서 약 25 dB정도로 에칭액의 종류에 관계없이 전 주파수 대역에서 비슷한 차폐효과를 나타내었

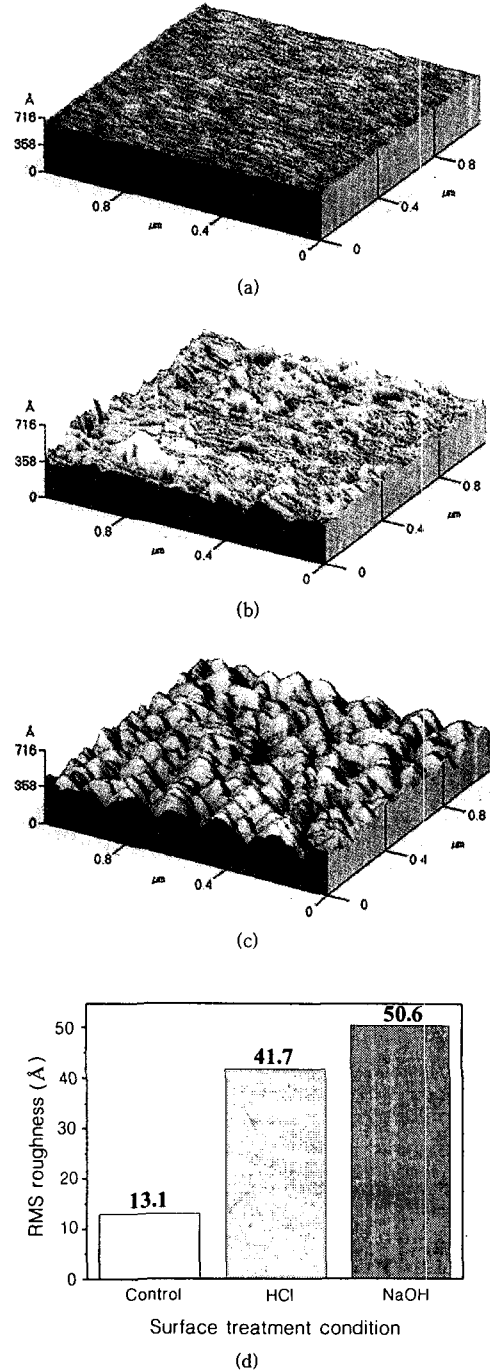


Figure 4. AFM images of PET film prepared by chemical etching for 30 min : (a) control, (b) HCl at 25 °C, (c) 5% NaOH at 55 °C, and (d) RMS roughness.

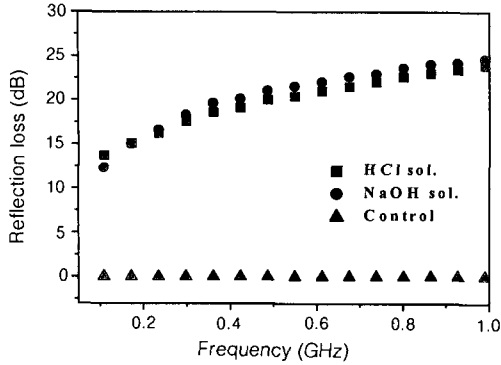
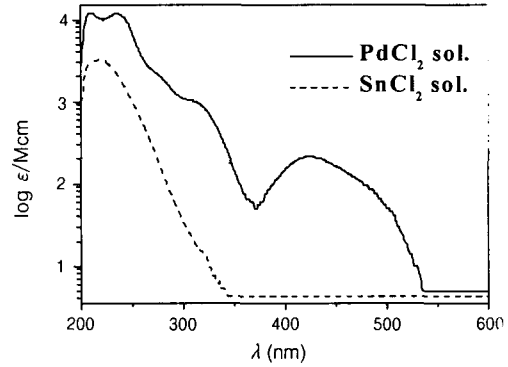


Figure 5. Reflection loss of Cu plated PET film as a function of etching medium with 1 : 16 molar ratio of PdCl₂ : SnCl₂ catalyst.

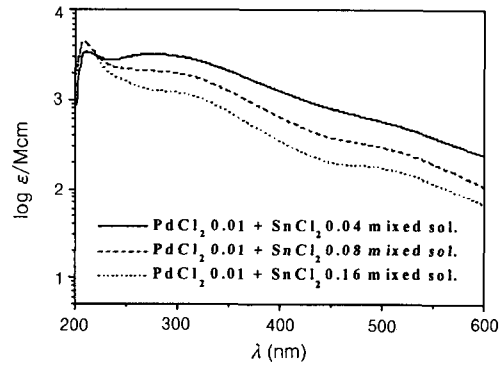
다. 즉, 필름의 에칭방법에 따른 차폐효과 차이는 크지 않은 것으로 사료된다.

촉매액의 변화에 따른 효과. 일반적으로 도금반응의 촉매로 작용하는 촉매입자를 피도금체 위에 부착시켜 부도체의 표면에 도금될 금속이 자동적으로 반응하여 부착되도록 함으로써 밀착성을 향상시킨다. 결국 피도금체 위에 부착된 구리의 물성 및 부착력의 관건이 되는 것은 피도금체의 표면개질과 함께 촉매액의 활성도를 제어하는 것이므로 본 연구에서는 촉매액의 조성변화에 따른 영향을 살펴보았다.

0.01 M PdCl₂에 SnCl₂를 0.04, 0.08, 0.16 M을 첨가하여 혼합된 촉매액과 순수한 PdCl₂, SnCl₂ 용액의 변화를 UV/VIS spectrometer로 측정하였으며 이를 Figure 6에 나타내었다. Pd(II)이온은 210, 237, 421 nm에서, Sn(II)의 경우는 215 nm에서 특성피크를 보인다. 그러나 PdCl₂/SnCl₂ 혼합용액의 경우 210 nm에서의 특성피크를 제외하고는 구별되는 피크의 형성 없이 선형적으로 감소함을 확인하였다. Osaka 등은²¹ 촉매혼합액이 진한 녹색에서 점차 진한 갈색으로 색이 변하는데 진한 녹색 부분에서는 Pd-Sn complex를 형성하다가 시간이 경과할수록 redox 반응에 의해 진한 갈색으로 변하면서 Pd(II)이온은 Pd(O)로, Sn(II)이온은 Sn(VI)로 전이되고 이에 따라 콜로이드 입자를 형성한다고 하였다. 또한 혼합액의 흡광계수가 가시영역에서 선형적인 분포를 갖을수록 촉매활성이 높다고 보고하였다. 본 실험에 사용된 PdCl₂/SnCl₂의 몰 비는 다르지만 흡광계수의



(a)



(b)

Figure 6. Absorption spectra in the ultraviolet and visible regions : (a) PdCl₂, SnCl₂ solution and (b) mixed PdCl₂/SnCl₂ catalytic solution.

변화를 살펴볼 때 Osaka 등이²¹ 주장한 흡광계수 변화와 비슷한 경향을 보이는 것으로 보아 PdCl₂/SnCl₂ 혼합액은 콜로이드 형태를 띠는 것으로 보인다.

37% HCl용액에 30분간 에칭처리된 PET 필름에 형성된 activation 과정후와 acceleration 과정후의 촉매입자의 분포 및 크기를 살펴보기 위해 FE-SEM (×70000)으로 관찰하였으며 이를 Figure 7과 8에 나타내었다. 일반적으로 촉매화되지 않은 표면은 도금이 되지 않으므로 도금하려는 금속의 석출 핵이 되는 촉매 활성금속을 표면 각 부분에 일률적으로 분포시키기 위하여 특별한 용액에 처리한다. 이러한 공정을 activation이라 칭하며 도금 금속의 석출핵 형성을 용이하게 하고 증감시키는 역할을 한다. 이후 반

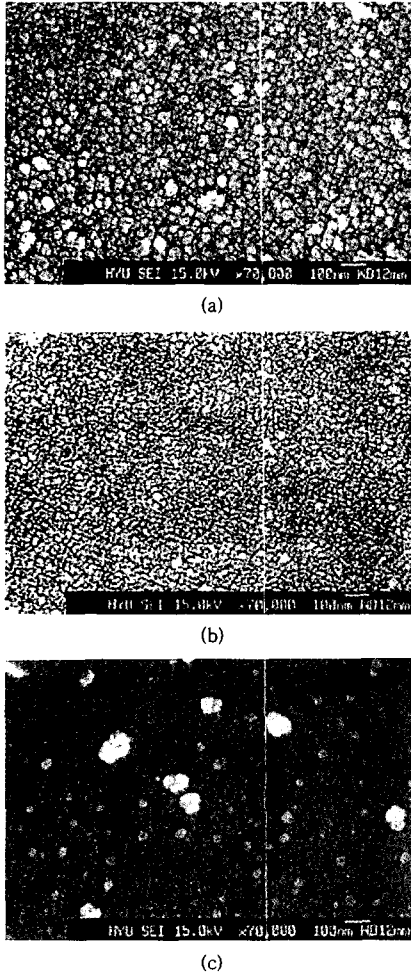


Figure 7. FE-SEM microphotographs of Pd deposits on acid etched PET film. (a) after activation with 1 : 16 molar ratio of PdCl₂ : SnCl₂ mixed solution, (b) the same activated and then accelerated with HCl, and (c) the same activated and then accelerated with NaOH.

응에 참여하고 잔류한 SnCl₂를 제거하기 위하여 acceleration 과정을 거치게 된다.

Acceleration 전과 후, 그리고 accelerator의 종류에 따른 (Table 1. 시료 C, D, E) 촉매입자형성 및 분포를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에서 볼 수 있듯이 acceleration을 거치기 전에는 촉매입자들이 많이 뭉쳐져 있으며 분포 또한 매우 불균일하고 크기 또한 컸다. 그러나 acceleration을 거치게 되면 (Figure 7(b)) 응집현상을 관찰할 수 없고 입

자의 크기가 작아지고 분포가 상당히 균일해짐을 확인할 수 있다. 이는 PdCl₂/SnCl₂ 입자가 activation 과정에서 콜로이드 형태로 화학반응에 의한 입자를 형성하고 잔류된 SnCl₂가 acceleration을 거치면서 제거되고 응집된 입자가 풀어져 형성된 결과라 사료된다. Figure 7의 (c)는 시료 D를 1.25 M NaOH로 3분간 acceleration시킨 뒤 관찰한 촉매입자의 형태이며, 100 nm이상의 크기를 갖는 입자들이 무질서하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 입자 균일성 면에서 1 M HCl로 3분간 acceleration시킨 Figure 7의 (b)와 많은 차이를 보인다. 이 시료를 이용하여 무전해 도금을 하였을 경우 도금이 부분적으로 이루어짐과 동시에 접착력이 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 100 nm이상의 큰 입자들이 구리의 적층을 방해하여 균일한 도금이 이루어지지 않았으리라 사료되며 도금이 이루어지더라도 구리간의 접착력을 방해하여 필름과 적층된 구리간의 접착력을 감소시키는 것으로 보인다. 따라서 1M HCl로 acceleration하는 것이 더욱 효과적임을 확인하였다. 결국, 균일한 분포를 갖는 촉매입자의 적층이 구리도금된 PET 필름의 부착력에 더욱 효과적일 것으로 보인다. 즉, 입자의 불균일성에 기인된 구리의 적층은 층상에 결점으로 작용하여 구리간의 접착력을 방해하는 요소로 작용하고 이로 인해 접착력이 감소되는 것으로 사료된다.

Figure 8의 (a), (b) 및 (c)는 시료 A, B, D (Table 1)의 입자형성 모양을 나타낸다. Acceleration 후 SnCl₂의 양이 증가할수록 PdCl₂/SnCl₂ 콜로이드 입자의 크기는 점차 작아지는 것을 확인할 수 있다. 시료 A의 경우 입자의 크기는 약 5~80 nm (Figure 8(a))로 상당히 불균일하였으나 SnCl₂의 양이 0.16 M (시료 D)로 증가할수록 약 20 nm (Figure 8(c))이하의 크기를 가지며 분포 또한 매우 균일해짐을 확인할 수 있었다. 앞서 언급하였듯이, Figure 4(c)에서 NaOH로 에칭된 부분간의 거리는 약 200 nm로 상당히 넓은 것에 비해 시료 D의 PdCl₂/SnCl₂ 입자의 크기는 20 nm (Figure 8(c)) 내외로, NaOH로 에칭한 PET 필름위에 적층된 촉매입자는 원활한 팩킹이 이루어지지 않을 것을 예상할 수 있다. 즉, HCl에 의해 에칭된 PET 필름의 접착력이 NaOH에 의한 것보다 접착력이 높은 것은 미

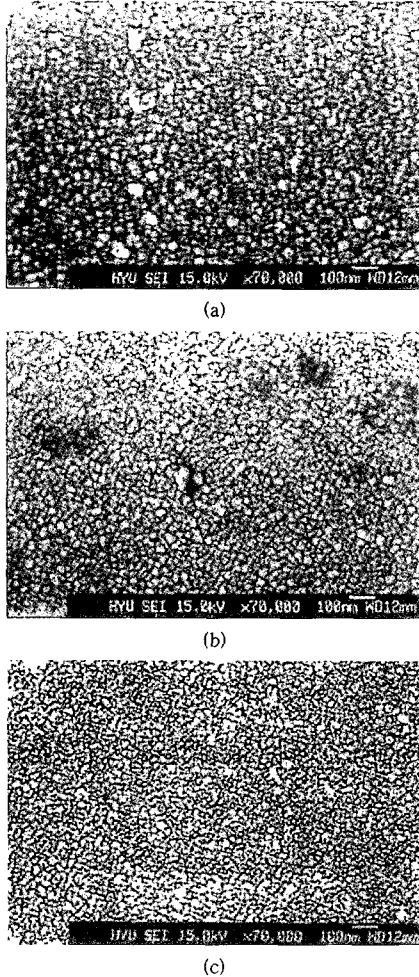


Figure 8. FE-SEM microphotographs of Pd deposits on acid etched PET film after catalyzed with various molar ratio of $\text{PdCl}_2 : \text{SnCl}_2$ then accelerated with HCl. (a) 1 : 4, (b) 1 : 8, and (c) 1 : 16 molar ratio of $\text{PdCl}_2 : \text{SnCl}_2$.

세하게 에칭된 표면 사이에 적층된 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 입자의 크기와 맞물려 보다 효과적인 팩킹이 이루어짐에 따른 것으로 사료된다.

37% HCl용액에 30분간 PET 필름을 에칭한 후 촉매혼합액내의 $\text{PdCl}_2 : \text{SnCl}_2$ 의 몰비 증가에 따른 lap shear strength를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 PET 필름위에 적층된 구리의 lap shear strength를 살펴보면 SnCl_2 의 양이 증가할수록 접착력이 증가하였다. 특히, 몰비 1 : 16에서 높

Table 2. Lap Shear Strength of Cu/PET Composite as a Function of Molar Ratio of $\text{PdCl}_2 : \text{SnCl}_2$ Catalytic Solution (PET Film was Etched by 37% HCl Solution)

molar ratio	lap shear strength (N)	standard deviation (N)
1 : 4	99.8	9.3
1 : 8	116.6	12.9
1 : 16	120.5	7.9

Table 3. Pd and Cu Contents of Samples after Activation and Electroless Cu Plating

process sample	activation	electroless copper plating	
	Pd ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pd ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Cu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
A	0.4	0.1	24.2
B	0.2	0.1	24.0
D	0.3	0.1	22.9
E	no measured	0.1	20.8

은 접착력을 보였는데 이는 HCl의 에칭효과 및 촉매 입자의 균일성이 접착력에 효과적임을 보여준다.

PET 필름에 적층된 팔라듐과 구리의 양을 ICP-AES로 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. SnCl_2 의 양이 0.04 M (시료 A)에서 0.16M (시료 D)로 증가할수록 Cu 함량은 24.2에서 22.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 감소함을 확인할 수 있다. 일반적으로 무전해도금에 의해 적층된 금속의 두께는 매우 균일함을 보인다. 이는 SnCl_2 의 양의 증가에 따라 적층된 구리의 양이 감소함을 의미한다. 즉, $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 촉매입자가 구리의 적층에 핵제로 작용하기 때문에 핵제의 크기가 클수록 적층되는 구리의 양은 증가한다는 것을 예상할 수 있다. 또한, Table 2에서 activation과정을 거쳐 무전해 도금된 후의 Pd의 양은 약 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 정도 감소하였는데 이는 acceleration과정과 수세과정에서 SnCl_2 의 제거와 동시에 탈리된 것으로 사료된다.

촉매액의 몰비에 따른 전자파 차폐효과를 Figure 9에 나타내었다. 반사손실은 재료의 두께에 무관하고 전기전도도의 크기에 비례하여 증가한다. 실제 금속 재료에서는 높은 전기전도도를 갖기 때문에 흡수손실 보다는 반사손실에 의해 차폐효과가 결정된다.¹⁹ 촉매액의 변화에 따른 효과를 분석한 결과 $\text{PdCl}_2 : \text{SnCl}_2$ 의 몰비가 증가할수록 반사손실에 의한 차폐효과가 증가됨을 보였다. 이는 몰비가 증가할수록 촉매입자의 분포 및 크기가 감소하여 위에 적층된 구리층의

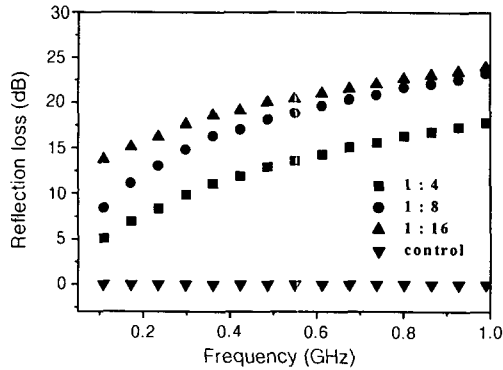


Figure 9. Reflection loss of Cu plated PET film as a function of molar ratio of PdCl₂ : SnCl₂ catalyst (PET film was etched by 37% HCl sol. for 30 min).

균일성이 증가함과 동시에 전도도가 증가함을 예상할 수 있으며 이에 따라 반사손실에 의한 차폐효과가 증가한 것으로 사료된다.

결 론

PET 필름위에 부착력이 우수한 전도성 피막을 형성하고자 무전해 동도금을 하였으며 에칭방법과 촉매액의 조성변화, 그리고 acceleration방법에 따라 PET/구리간의 접촉력 및 전자파 차폐효과에 미치는 영향을 관찰하였다. 37% HCl용액으로 에칭된 PET 필름은 NaOH에 의한 것보다 더욱 세밀한 에칭이 이루어짐을 확인하였다. 또한 촉매입자의 크기에 상응하는 미세한 에칭이 이루어질수록 입자의 효과적인 패키징이 가능하여 적층된 구리의 접촉력이 증가하였다. 촉매액내의 PdCl₂ : SnCl₂의 몰비가 증가할수록 촉매입자의 크기가 줄어들고 균일하게 분포되어, 접촉력과 전자파에 대한 차폐효과가 증가하였다. 또한, 촉매액의 몰비가 감소할수록 적층된 구리의 양이 증가함을 보였는데 이는 촉매입자의 크기가 커 상대적으로 적층되는 구리양이 증가된 결과로 사료된다. Accelerator로는 NaOH보다 HCl을 사용한 경우 도금효과 및 접촉력이 향상되었다.

감사의 글: 이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원(KRF-99-041-D00480) 및 누너한 국21사업의 장학금지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. G. Lee, "Trend in Electroless Nickel Plating", KINITI technical report, No. 90 (1994).
2. E. A. Kim, E. G. Han, K. W. Oh, and J. G. Na, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4984 (2000).
3. E. K. Han, "Effect of EMI Shielding Material Types and Treatment Conditions on the Shielding Effectiveness and the Physical Properties of Electromagnetic Shielding Fabrics", Yonsei Univ., Ph. D. Dissertation (1998).
4. Cheryl A. Deckert, *Plating & Surface Finishing*, **Feb.**, 48 (1995).
5. Cheryl A. Deckert, *Plating & Surface Finishing*, **Mar.**, 58 (1995).
6. E. K. Han, K. W. Oh, and E. A. Kim, *J. Korean Soc., Clothing & Textiles*, **23**, 694 (1999).
7. R. Sard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 864 (1970).
8. R. L. Cohen and K. W. West, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 502 (1973).
9. R. D. Sun, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3378 (1998).
10. S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, and Z. X. Qiu, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 537 (1999).
11. R. Sard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 864 (1970).
12. M. Charbonnier, M. Alami, and M. Romand, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 472 (1996).
13. E. Arenolz, J. Heitz, M. Wagner, D. Baeuerle, H. Hibst, and A. Hagemeyer, *Appl. Surf. Sci.*, **69**, 16 (1993).
14. C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel, L. Gengembre, B. Drevillon, and J. Grimblot, *Surf. Sci.*, **352**, 490 (1996).
15. L. Zhang, W. S. Chin, W. Huang, and J. Q. Wang, *Surf. Interface Anal.*, **28** (1999).
16. Z. P. Yao and B. Randy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1459 (1990).
17. N. P. Desai and J. A. Hubbell, *Macromolecules*, **25**, 226 (1992).
18. W. Chen and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **31**, 3648 (1998).
19. Y. S. Kim, I. K. Choi, and S. S. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **9**, 913 (1999).
20. Y. S. Kim, Y. S. Jeon, and S. S. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **9**, 1055 (1999).
21. T. Osaka and H. Takematsu, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1021 (1980).