

무전도 금속 증착을 위한 하전 입자빔 전처리 공정의 타당성 연구

나명환* · 박영식**† · 심하몽** · 전영호***

* 전남대학교 통계학과

** 한국광기술원

*** 홍익대학교 산업공학과

On Feasibility Study of the Charged Particle Beam Pretreatment Process for Non-conducting Metal Coating

Myung Hwan Na* · Young Sik Park**† · Ha-Mong Shim** · Young Ho Chun***

* Department of Statistics, Chonnam National University

** Korea Photonics Technology Institute

*** Department of Industrial Engineering, Hong Ik University

ABSTRACT

Purpose: Since several problems were found when present non-conducting metal coating process was applied to mass production, we study and develop to improve those problems.

Methods: In this paper, a couple of analysis methods such as surface hardness, XPS spectrum analysis, morphology, and reflection ratio were used.

Results: This paper suggest a new possibility of Non-conducting thin metal coating method that has quality of mass production phase without UV coating process.

Conclusion: By the result of analysis, we can set optimized process conditions of the electro deposition coating using electron beam.

Key Words: Electro Deposition Coating, Sheet Resistance, Non-Conducting, Metal Coating

● Received 2 March 2014, revised 1 April 2014, accepted 9 June 2014

† Corresponding Author(parkys@kopti.re.kr)

© 2014, The Korean Society for Quality Management

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-Commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

* 이 논문은 2011년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

1. 개 요

최근 휴대단말기 시장이 급격하게 팽창함에 따라 RF 영역에서 투명한, 즉, 높은 면저항(Sheet resistance)을 갖는 무전도 금속박막 코팅 개발은 조미의 관심사가 되고 있다. 아직 대부분의 단말기는 낮은 대역폭의 RF를 사용하는 GSM(Global System for Mobile) 방식을 채택하고 있지만 점차 보다 폭 넓고 효율적인 서비스를 제공할 수 있는 높은 대역폭의 RF를 사용하는 블루투스, GPRS, EDGE, 3GSM, HSDPA 등의 방식으로 이동하기 시작하였다. 사용 주파수 영역이 높을수록 단말기 표면의 금속 코팅은 장식적 효과뿐 아니라 RF 투과율(880 MHz ~ 2.5 GHz)도 매우 중요한 요소이다.

최근 핀란드 SAVCOR사는 금속 코팅의 RF 투과율은 면저항이 낮을수록 박막의 두께가 증가할수록 급격히 감소함을 보여 주는 연구결과를 발표하였다. SAVCOR사는 금속코팅에서 재질에 따라 DC (Sn, Si:Al 등의 금속성 재질) 혹은 DC 펄스 (Si 등의 반도체) 스퍼터링 공정을 사용하였다. 핀란드뿐 아니라 일본의 업계도 무전도 금속코팅을 개발 완료하여 상용 제품에 적용하고 있다. 일본의 Dynatec사는 스퍼터를 이용한 불연속공정 (Discontinuous process)을 자체 개발하여 수지 표면에 무전도 금속코팅을 입히고 있다. 또한 다층의 UV 코팅을 수지 표면에 적용함으로써 코팅의 표면경도 및 부착력을 도금 수준으로 끌어 올리는 데 성공하였다. 이들이 개발한 금속박막은 RF 영역에 대해 투명하지만 정전기방지막 역할을 할 수 있을 정도로 적절한 면저항을 유지하고 있다(Subramanyam et. al., 2006).

무전도 금속코팅 공정은 불연속공정과 다수의 UV 코팅 공정(하도 UV, 중도 UV, 상도 UV 코팅공정)으로 이루어지며 비교적 잘 확립된 공정이나 대기 중 작업과 진공 작업이 혼재되어 양산성이 떨어짐으로 개선의 여지가 있다. 만약 무전도 금속코팅 공정에서 전처리공정(하도 UV 코팅)을 생략할 수 있다면 하도 UV 공정에서 소요됐던 인건비 및 재료비를 절약, 생산원가를 대폭 절감(전체 생산원가의 21%)할 수 있다(Skelly, 2008).

고분자 관련 산업계는 하전입자빔의 조사하여 수지를 경화 또는 수지의 표면을 강화하는 공정은 오래 전부터 상업적으로 이용하고 있었으나(Azuma, 2005), 하전입자빔 조사에 의한 수지 표면처리를 무전도 금속코팅에 적용한 예는 없었다. 하전입자빔의 조사 효과를 적절히 이용할 수 있다면 소재의 표면 경화와 화학적 성질을 개질하려는 목적으로 행해지고 있는 하도 UV (Primer)공정의 생략이 가능하다고 판단된다. 이러한 가능성은 최근 들어 속속 발표되고 있는 수지 표면에 전자빔을 조사하여 한층 가교를 진행시킴으로써 표면 경도가 향상된다는 연구결과에서 볼 수 있다(Charbonnier et. al., 1999). 또한 VUV (Vacuum Ultra Violet) 빔을 조사함으로써 Primer 코팅없이 수지 위에 바로 수지 위에 도장할 수 있다는 보고도 상기의 가능성을 더욱 높이고 있다(Matthée et. al., 1999). 그러나 상업적으로 입수가 용이한 이온빔 소스는 과도 에너지 전달로 인하여 수지 표면의 손상을 야기할 수 있고(Fracassi, 2006), 전자빔의 경우는 에너지 면에서는 적절하나 대면적 선형빔 소스의 입수가 어려움으로 실제로 하전입자빔 조사를 양산에 적용하기는 쉽지 않다.

수지 표면에 하전입자빔 혹은 방사선을 조사함으로써 표면의 경도를 향상시키거나 표면 화학적 성질을 개질하려는 연구가 다수 진행되고 있으나(Shimshock, 2006), 무전도 금속코팅에서 Primer 대체를 위한 전자빔의 표면처리에 관한 연구는 아직 이루어진 바 없다(Azuma et. al., 2008). 따라서 본 연구에서는 무전도 금속코팅에서 Primer 대체를 위한 전자빔의 표면처리의 연구가능성을 타진하기 위하여 여러 가지 분석을 하였으며 그 분석 결과 400 ~ 600 eV 범위의 에너지를 갖는 전자빔을 수지 표면에 조사함으로써, Primer없이 상용 Grade의 품질을 갖는 무전도 금속코팅이 가능함을 밝혔다.

또한 지원기업의 무전도 금속코팅 공정은 불연속공정과 다수의 UV 코팅 공정(하도UV, 중도 UV, 상도 UV, 코팅공)으로 이루어져 있으며 비교적 잘 확립된 공정이기도 하나 대기 중 작업과 진공 작업이 혼재 되어 양산성이 떨어지

고 있는 실정인데 금속코팅 전처리(하도 UV)을 생략함으로써 인건비 및 재료비 절약, 생산원가 절감을 기할 수 있을 뿐만 아니라 통계적 공정관리(Kang, et al, 2004, Kim and Kim, 2012)를 이용하여 양산 라인의 안정성 확보를 할 수 있다.

2. 시료 특성 측정 및 품질 평가방법

2.1 품질 평가

무전도 금속코팅의 품질의 평가항목은 다음과 같으며, 품질 평가를 위한 판정기준은 휴대폰 케이스 수요처의 납품 판정기준 (Criteria)를 준용하였으며, 납품 판정기준은 <Table 1>과 같다. 평가기준은 <Table 1>의 각 항목의 판정 기준(Criteria)을 만족하면 'Pass' 그렇지 않으면 'Fail' 판정하였다.

Table 1. Criteria of Quality assessment

Item	X-Cutting	RCA	Pencil hardness	High temperature and high humidity
Criteria	<ul style="list-style-type: none"> • Draw lattice by 1 mm horizontal•vertical direction of 11 points in each • Attaching tape and then pull 3 times 	<ul style="list-style-type: none"> • Load 500g, speed(33 times/min.) Performed 150 times 	<ul style="list-style-type: none"> • Do making the end of pencil with flat and sharp. • Press the pencil with 45 degree and 1kgf load • Try 5 times with changing pencil core 	<ul style="list-style-type: none"> • Store with 50°C/95%RH/72hr • Dry with 1hr • Try X-Cutting

2.2 표면경도 측정

표면 경도를 측정하는 방법은 다음과 같다. 전자빔 처리한 PC/ABS 수지에 압흔 관찰을 위하여 표면에 20 nm 두께의 백금을 증착하였다. 측정은 Micro Vickers 경도계 (DUH-W201, Shimadzu)를 사용하였으며, 시료 표층의 경도를 측정하기 위하여 관찰 가능한 최소의 압흔을 각인할 수 있는 하중 10 g의 압침을 사용 (압흔 깊이는 8 μm)하여 5 초 동안 유지(Holding)한 후 Vickers 경도를 3번 압흔의 대각선을 측정하여 구한 평균값을 산출하였다.

2.3 표면형상 관찰

시료 표면의 형상을 관찰하기 위하여 SEM(S-4700, Hitachi) 및 AFM(XE-CMP 200, PSIA)을 사용하였다. 시료는 금속 증착된 약 1 cm × 1cm 크기의 수지 시편으로 모든 SEM는 전하 축적을 방지하기 위하여 표면에 20 nm 두께의 백금을 증착하였다. 시편을 액화질소를 사용하여 급속 냉각시킨 후 절단한 단면을 관찰하였다. 단면 관찰 시는

SEM을 사용하였고, 표면형상은 AFM을 사용하여 관찰하였다. <Figure 1>에서 각각 금속코팅 표면과 하도 공정 후 시료의 표면의 전형적인 표면형상을 보였다.

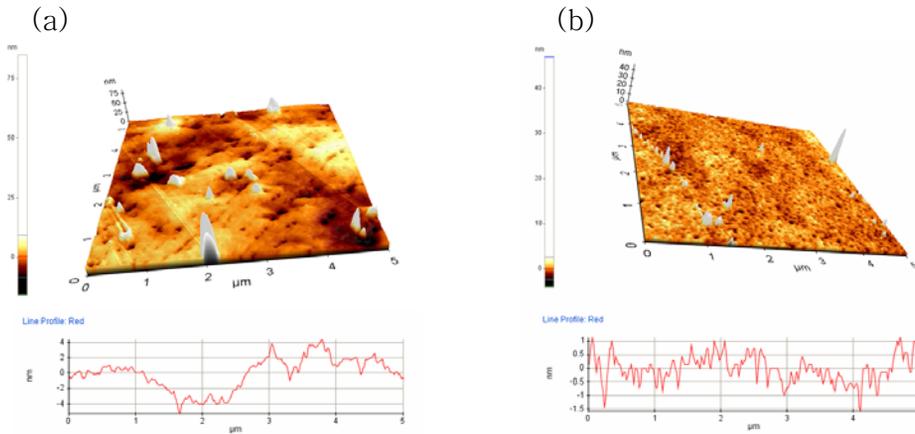


Figure 1. Typical surface shapes of PC/ABS resin (a) The surface shape of the injected resin), (b) Surface shape of the resin after UV process of undercoating

2.4 반사도 측정

UV-VIS-NIR Photo Spectrometer (Cary500Scan, Varian)를 사용하여 가시영역의 중간인 파장 550 nm에서 반사도를 측정하였다. 반사도는 다음과 같이 측정하였다. 무전도 코팅을 한 1 cm × 2 cm 크기의 수지 시편을 가시영역에서 표면 반사도 측정, 550 nm 파장에서 반사도 값을 보고 Tin 코팅을 한 PC/ABS 수지의 전형적인 반사 특성을 <Figure 2>에 보였다.

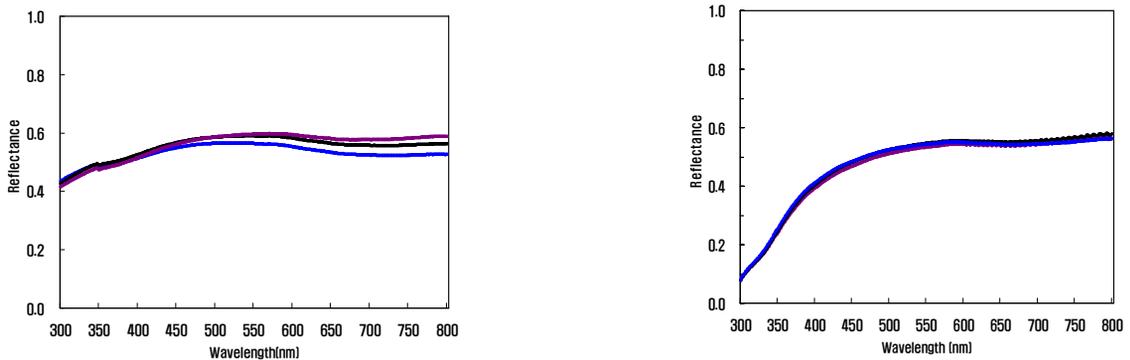


Figure 2. Reflection characteristics of the tin coating sample on a primer (left), After intermediate/finish coating the surface of the sample, the sample was found to be in a reduced reflectivity (right).

2.5 XPS 스펙트럼 분석

수지 표면의 탄소와 산소의 결합 또는 수지 표면에 생성된 Carbonyl Radical과 Hydroxyl Group의 영향을 판단하기 위하여 275~298 eV 범위의 에너지(C 1s electron Spectra)와 수지 표면의 탄소와 Titanium과의 결합을 확인

하기 위하여 C1s Spectra 외에 450 ~ 298 eV 범위의 에너지(Ti 2p Spectra)를 스캔하였다. 275 ~ 298 eV 범위 및 450 ~ 298 eV 범위의 에너지를 스캔하여 C 1s electron과 Ti 2p electron 스펙트럼의 행동을 관찰하였다. 산소분위기에서 전자빔 처리된 시료와 TiO₂를 증착 후 전자빔 처리한 시료들의 C 1s 스펙트럼의 반폭 폭 (FWHM)이 전자빔 에너지에 따라 변이됨을 관측할 수 있었다.

3. 하도 UV 공정의 대체를 위한 전자빔 표면처리 결과

본 연구의 궁극적인 목적은 휴대폰 케이스 무전도 금속코팅 공정의 하도 UV 공정을 대체하는 데 있으므로, 표면처리 유용성의 척도로서 최종 수요처(휴대폰 조립업체)가 요구하는 납품 판정기준을 전자빔 표면처리 제품의 품질 평가기준으로 준용하는 것이 보다 실용적이다. 그러나 수요업체의 품질 평가기준은 단순히 양부만 판단하고 있어, 최적의 전자빔 표면처리 공정조건을 탐색하는 데 어려움이 있다. 따라서, 보다 효과적으로 최적의 공정조건을 탐색을 위하여 품질 평가 이외에 표면경도, XPS 스펙트럼 분석, 표면형상, 반사도 측정 등 다양한 분석적 수단을 사용하였다.

3.1 품질 평가 결과

PC/ABS 수지 표면에 아래와 같은 조건에서 전자빔을 조사하고 무전도 금속코팅을 거친 시료에 대해 품질 평가를 실시하였다. 전자빔 조사조건은 <Table 2>와 같다.

Table 2. Electron beam irradiation conditions

Item	Working Pressure	Beam Energy	RF Input Power	Exposure Time	Sample rotation	Gas
Criteria	2×10^{-4} torr	200 ~ 3,000 eV	200 W	5 min	12 rpm	Ar (Flow Rate 10 sccm)

품질 평가 결과 모든 시료는 X-Cutting Test를 제외한 모든 품질 항목을 'Pass' 하였다. 여기서 X-Cutting Test는 금속 코팅의 부착력을 측정하는 test이다. <Figure 3>를 보면 400 ~ 600 eV 범위의 에너지를 갖는 전자빔으로 표면처리한 경우에만 X-Cutting Test를 'Pass' 하였고, 300 eV 시료에서는 부분적인 상도 박리가, 700 eV 시료에서는 상도 박리 뿐 아니라 부분적인 금속 코팅의 박리도 관찰되었다. 또한 1000 eV 이상의 에너지를 조사한 시료는 심한 금속코팅의 박리를 보이며, 모재 자체도 변색되었음을 볼 수 있고, 1,500 eV이상의 에너지에서 변형이 일어나기 시작하였다.

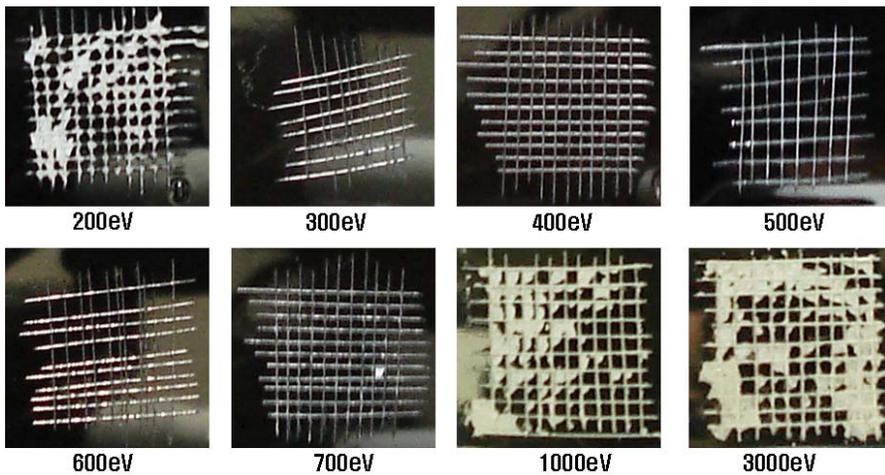


Figure 3. The result of the X-Cutting Test of non-conducting metal coating treated with an electron beam

3.2 표면경도 분석 결과

전자빔을 조사한 PC/ABS 수지 표면에 대해 Micro Vickers 경도계를 사용하여 경도를 측정하였다. <Figure 4>에서 볼 수 있는 것처럼 빔 에너지가 증가함에 따라 경도는 단조증가하고 빔 에너지가 700 eV를 넘어서면서 Vickers 경도의 증가율이 둔화하여 3,000 eV에서 포화되는 것처럼 보인다. 이는 전술한 고에너지의 전자빔 조사로 인한 변색과 변형의 육안 관찰과도 맥을 같이 하며, 낮은 전자빔 조사에 대해서는 수지 표면에서 가교가 진행되나, 700 eV부터는 과도한 에너지 조사로 인하여 Degradation이 시작되는 것으로 판단된다. 참고로 사출물 그대로 PC/ABS 수지 표면의 Vickers 경도는 13.9 정도이고 하도 UV 공정을 거치면 28.0 Vickers 경도를 가진다. 전자빔 처리에 의하여 Vickers 경도가 크게 향상되지 않았고 (최대~ 10% 향상) 하도 UV 수지 표면경도에 비하면 전처리 시료의 표면경도가 월등히 낮음에도 불구하고 금속 코팅의 부착력이 충분히 높을 있다는 것은 표면경도가 무전도 금속 코팅의 품질에 미치는 영향이 그리 크지 않음을 시사하고 있다.

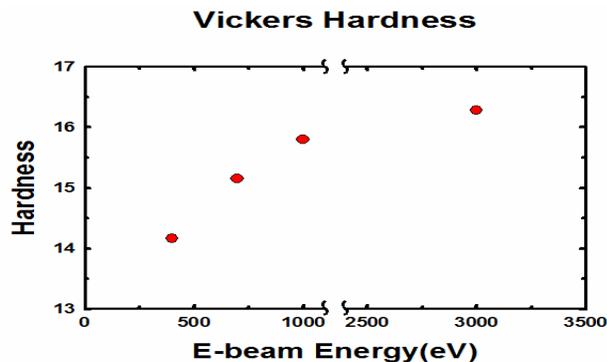


Figure 4. Surface hardness variation of PC/ABS resin in accordance with irradiated electron beam energy ; 1,000eV or more energy beam has almost no change in surface hardness

3.3 표면형상

전자빔 처리된 PC/ABS 수지 위에 금속코팅은, 하도 UV 도료 위의 금속 Cluster <Figure 5>과 유사한 표면형상을 가진다. 각기 다른 에너지의 전자빔을 조사한 수지 표면에 형성된 금속 Cluster의 표면형상 간에 특별히 다른 점을 발견할 수 없었다. 이는 전자빔의 조사가 수지의 표면에너지를 크게 변화시키지 않았거나 상대적으로 금속 입자가 수지 표면에 도달하여 형성한 금속(Tin) Cluster의 표면장력이 충분히 크다는 것을 의미한다.

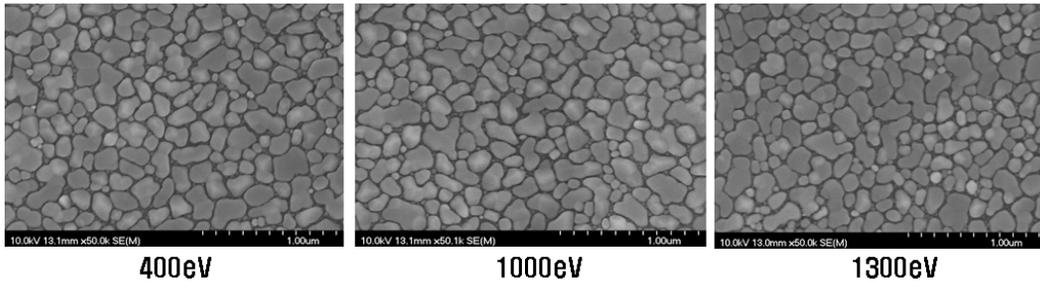


Figure 5. The surface shape of tin cluster by irradiation on other energy of the electron beam formed on the surface of the ABS resin (SEM)

3.4 반사도

무전도 금속 코팅 표면의 반사도는 550 nm 파장에서 약 60% 정도로 조사한 빔의 에너지에 크게 의존하지 않았으며, 상도 UV 도료에 의하여 반사도가 약간 낮아짐을 볼 수 있었다. <Figure 6> 참조. 금속 코팅 반사도는 금속의 표면형상과 연관될 것으로 판단됨으로 반사도 에너지 무의존성과 전절에서 기술한 표면형상의 빔 에너지 behavior와 상충되지 않다. 단, Degradation이 진행되기 시작하는 700 eV 이상의 에너지의 전자빔에 노출된 경우는 반사도가 저하됨을 알 수 있음. 이는 과도한 전자빔으로 인하여 이미 금속 코팅 전에 수지 표면이 손상되었음을 의미한다.

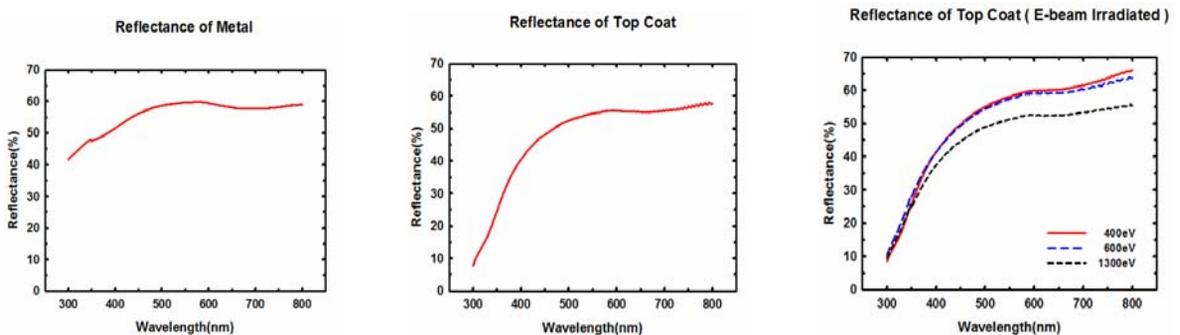


Figure 6. Reflectivity of the sample coated with non-conducting metal (a) Reflectivity from deposited metal (tin) on undercoating surface (b) Reflectivity of finished intermediate/finish painting (c) Reflectivity of the sample that treated with the electron beam on the surface of the resin through the intermediate/finish step by metal coating without painting.

3.5 XPS 스펙트럼 분석

수지 표면에 도포된 도료의 부착력(Adhesion)은 수지의 표면형상보다는 표면의 화학적 성질에 더 크게 의존한다고 알려져 있다. <Figure 7>에서 볼 수 있는 것처럼 산소 분위기에서 전자빔 처리된 시료로부터 C1s 스펙트럼의 반폭(Full Width Half Maximum; FWHM)이 전자빔 에너지에 따라 증가하였다 400 eV에서 최대값을 갖고 다시 감소하였다. 이러한 C1s 스펙트럼의 행동은 Hirozumi Aazuma 그룹이 보고했듯이, (UV 레이저빔을 조사한 폴리프로필렌의 C1s 스펙트럼의 선폭의 증가)전자빔 처리로 인하여 표면에 Hydroxyl Group이 생성되었음을 시사하고 있다(Azuma, 2005와 Azuma, et al, 2008). 한편 C1s 스펙트럼의 행동과 조사 빔의 에너지에 따른 경도 변이 그리고 품질 평가 결과를 함께 고려해보면, 600 eV 이하 에너지에서는 전자빔 조사가 표면 개질에 기여하나, 빔 에너지가 증가함에 따라 표면 경화가 더욱 진행되면서 더 이상 Hydroxyl Group이 생성에 기여하지 못하고 부착력을 악화시키는 것으로 판단됨. 실제로 700 eV 이상 전자빔 조사에서 수지의 표면이 변색 또는 변형되었고 금속 코팅의 박리가 관측되었다.

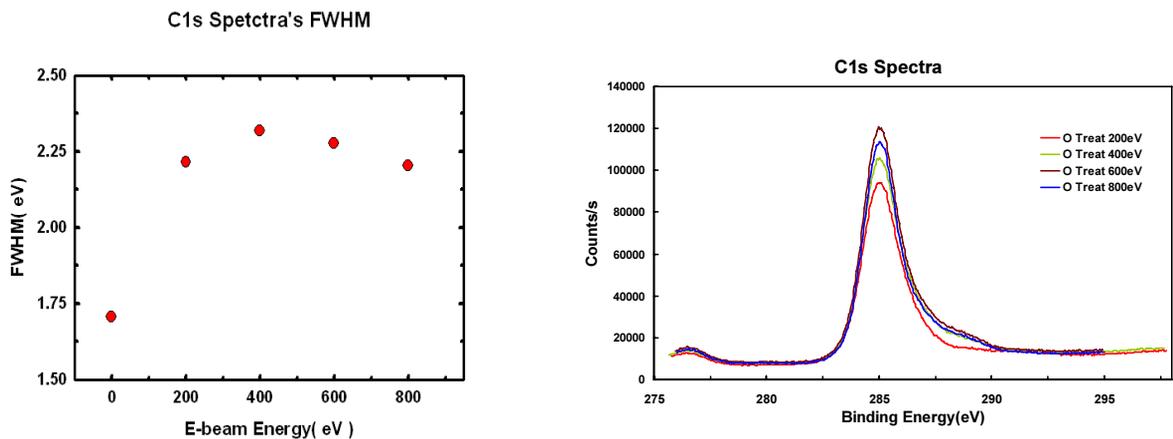


Figure 7. The irradiation beam energy dependence of the C1s spectral line width of an electron beam-treated PC / ABS resin on oxygen atmosphere, and XPS spectra of C1s electrons.

4. 결론 및 기대효과

본 연구에서는 무전도 금속코팅에서 Primer 대체를 위한 전자빔의 표면처리의 연구가능성을 타진하기 위하여 여러 가지 분석을 하였으며 그 분석 결과 400 ~ 600 eV 범위의 에너지를 갖는 전자빔을 수지 표면에 5분 동안 조사함으로써, Primer 없이 상용 Grade의 품질을 갖는 무전도 금속코팅이 가능함을 밝혔다. 전자빔 전처리 공정으로 하도 UV 공정을 대체함으로써 하도 UV 공정비용 절감 (인건비 및 재료비)를 절감과 기존 하도 UV 공정라인을 중도 및 상도 UV 공정라인으로 전환함으로써 신규 설비투자에 상응하는 부가적 효과 기대할 수 있으며 저가, 고품질의 휴대폰 케이스를 최종 수요처에 공급함으로써 해외 경쟁사에 대한 제품경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

- Azuma, H. 2005. "Coating on Plastics Treated by Laser Ablation without Primer." R&D Review of Toyota CRDL 40(2):50.
- Azuma, H. et al. 2008. "New Surface Treatment of Polymers by Simultaneous Exposure to Vacuum Ultra-Violet Light and Nanometric-Sized Particles." Jpn. J. Appl. Phys. 43(10):1250.
- Charbonnier, M. et al. 1999. "New approaches for electroless plating processes by activation of polymer surface using low pressure plasma and dielectric-barrier discharge devices." The 7th Symposium on Metallized Plastics: Fundamental and Applied Aspects, Newark, New Jersey, December 2-3.
- Fracassi, F. 2006. "Surface modification of polymers and metals with low temperature plasma." The 3rd Mikkeli International Industrial Coating Seminar, Mikkeli, Finland, March 17-19.
- Kang, H. et al. 2004. "The Z-CUSUM Control Chart for the Process with Recurring Cycles or Frequent Small Shifts." Journal of the Korea Society for Quality Management 32(2):132-153.
- Kim, J., and Kim, S. 2012. "Local T^2 Control Charts for Process Control in Local Structure and Abnormal Distribution Data." Journal of the Korea Society for Quality Management 40(3):337-346.
- Matthée, T. et al. 1999. "Metallization of polymers by plasma pretreatment followed by an electroplating process." The 7th Symposium on Metallized Plastics: Fundamental and Applied Aspects, Newark, New Jersey, December 2-3.
- Skelly, J. "Metallization of Plastics." Technical Review.
- Shimshock, P. 2006. "Optical Coatings on Plastics." The 3rd Mikkeli International Industrial Coating Seminar, Mikkeli, Finland, March 17-19.
- Skelly, J. 2008. "Decorative Plating Processes for Common Plastic Resins." Metalfinishing.
- Subramanyam, T. et al. 2006. "Non-conductive Radio Frequency Transparent Metallic Looking Coatings." The 3rd Mikkeli International Industrial Coating Seminar, Mikkeli, Finland, March 17-19.