

ABS-PC 블렌드의 엔지니어링 플라스틱상의 니켈 도금 기술

노윤찬*† · 최성옥 · 이진희 · 남기대

*연세대학교 산업기술연구소 화학공학부
충북대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 9월 1일 접수, 1996년 6월 29일 채택)

Nickel Plating Techniques of Blend of ABS-PC Engineering Plastics

Yun-Chan Ro*†, Sung-Ok Choi, Jin-Hee Lee and Kie-Dae Nam

*Yonsei Univ., Eng. Res. Inst., Dept. of Chem. Eng., Seoul 120-749, Korea
Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea
(Received 1 September 1995; accepted 29 June 1996)

요 약

ABS-PC 블렌드 엔지니어링 플라스틱상의 도금에 있어 최적 전처리 공정에 관하여 연구하였다. ABS-PC 블렌드 수지의 etching 공정전에 수지 표면을 팽윤, 부드럽게 하기 위하여 유기혼합물 용액에 침적시키는 preetching 공정을 도입하였다. 또한 촉매의 습윤성과 흡착력을 증가시키기 위하여 activating 공정전에 sensitizing 공정을 도입하였으며, sensitizing 처리를 하지 않을 경우 접착력이 매우 약하게 나타났다. SEM과 표면조도 측정으로부터 preetching 공정이 수지표면을 매우 거칠고 접착력을 우수하게 만든다는 결과를 얻었으며 도금물질의 표면상태와 접착력은 ABS-PC 블렌드 수지의 성형조건에 크게 의존한다는 것을 확인하였다. ESCA 분석으로 전처리 후 수지표면의 잔류금속의 종류와 양을 측정한 결과 잔류 Cr은 Sn과 Pd의 흡착에 크게 영향을 미치지 않으나 수지 표면과 Pd 사이의 흡착작용을 방해하여 접착력을 감소시키는 것으로 나타났다.

Abstract—This paper aims to study and analyze the subject of optimal pretreatment processes for metal plating on engineering plastics, especially on ABS-PC blend resin. For ABS-PC blend resin, preetching process is employed to swell and soften the surface of plastics by immersing in the organic solvent mixtures, just before etching process. Sensitizing process is also employed to increase wettability and adsorption of catalyst, just before activating process. If sensitizing treatment process is not carried out, adhesion strength is very poor. In the result of SEM and surface roughness measurement preetching treatment enable the surface condition to be very rough and adhesion strength to be good. It shows that the relation between surface condition of plated article and adhesion strength depends markedly upon molding condition of ABS-PC blend resin. It, by means of ESCA, aims to what kinds of and how much quantity of the metal elements remain on the resin surface after pretreatment processes. Cr residue does not affect adsorption of Sn and Pd remarkably but adhesion strength is reduced, owing to obstruction between resin surface and Pd.

Key words: ABS-PC Blend Resin, Metal Plating

1. 서 론

플라스틱은 금속에 비해 전기 절연성, 경량, 내약품성, 내식성, 성형의 용이함 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 반면 고온에서의 변형, 변질, 수축과 내후성, 경도 등은 금속에 비해 크게 뒤지므로 이와 같은 결점을 보완하기 위해 각가지 연구가 행하여지고 있다. 그중 하나가 플라스틱 표면에 금속을 피복시켜 내후성, 기계적 강도, 외관 및 전도성의 개선 등을 시키는 것이다[1].

플라스틱상의 도금 산업은 크게 POP(Plating of Plastics) 산업과 PCB(Printed Circuit Board) 산업으로 분리할 수 있다. POP산업으로

사용되는 막대한 양의 플라스틱 중 많은 부분이 자동차 및 전자 산업에 쓰여지고 있으며, 이외에 배관이나 장식용으로도 쓰여지고 있다. 또 플라스틱상의 도금 산업 중 새로운 분야는 RFI(Radio Frequency Interference) 차폐 시장으로 전자 산업의 도금 산업의 발전으로 인하여 그 적용 분야가 확대되고 있는 실정이다[2, 3].

플라스틱과 같은 비전도체의 표면에 금속을 피복시키는 방법으로는 전도성 도료의 도포, 금속용사, 진공증착, 가스 플레이팅, 전기 화학적인 도금 등이 있으나 전기 화학적인 도금 방법이 가장 실용성이 있다[4].

그러나 플라스틱은 비전도체이기 때문에 종전의 도금 기술을 사

용할 수 없다. 즉 몇몇 전도성의 플라스틱을 제외하고는 대체로 전류가 흐르지 않기 때문에 직접적으로 전기 도금을 할 수 없다. 또한 전도성 플라스틱에는 탄소가 들어가기 때문에 전기 도금 후에 만족할 만한 물성을 얻기가 힘들다[5].

플라스틱에 전도성을 부여하는 가장 일반적인 방법이 무전해 도금으로써 수용액으로부터 직접 플라스틱 표면에 금속을 피복하는 것이며, 이 과정을 이용하면 밀착성을 가진 전도성 금속 피막이 형성된다[6].

우리 나라에서는 플라스틱상의 도금이 지난 10여년 동안 급격히 발전하여 오고 있으나 공업화에 성공한 것은 ABS수지에 한정되어 있고, 다른 플라스틱까지는 미처 산업화하지 못하고 있다. 또한 ABS 수지의 내열 온도는 90-93°C로 비교적 높은 온도에서의 사용이 불가능한 실정이므로 내열 온도가 더 높은 엔지니어링 플라스틱의 사용이 더욱 많이 요구되고 있다[7].

엔지니어링 플라스틱들은 100°C 이상의 고온에서도 상온에서의 형태와 강도를 유지하고 있으며, 도금한 것은 yield point나 그 이상에서도 금속의 crack발생을 억제하므로 그 수요가 점차 증대하고 있는 실정이다[8].

따라서 본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱상의 도금공정 중 그 중심이 되는 preetching과 etching 단계를 중점적으로 연구하고 이 두 단계가 도금 후의 밀착성에 어떠한 영향을 미치게 되는가를 중점적으로 연구하였다. 또 그 동안 우리 나라의 플라스틱상의 도금 기술은 외국으로부터의 기술 의존이 심하였으며, 전처리액 및 도금액의 공급도 외국에 의존하는 것이 많으므로 엔지니어링 플라스틱에 대한 도금 공정의 기술개발과 더불어 전처리액과 도금액의 국산화도 어느 정도 이룰 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2-1. 수지

엔지니어링 플라스틱 중의 하나인 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene) 공중합체와 PC(poly carbonate)를 블렌드한 것을 사용하였다. 실험에 사용한 PC는 도금용으로 개발한 ABS와 혼합한 것으로 ABS(약 86%)의 양이 PC(약 14%)보다 많은 Borg-warner chemical사의 상품명 CYCOLAC 수지와 PC(약 77%)의 양이 ABS(약 23%)보다 많은 Mitsubishi gas사의 상품명 IUPILON 수지를 사용하였다.

2-1-1. DSC(differential scanning calorimeter)를 사용한 T_g 측정

DSC 기기는 Dupont 910을 사용하였으며 indium 용점 측정으로 온도를 보정하였고 승온속도는 10°C/min이었다. 본 실험에서는 CYCOLAC, IUPILON 수지의 T_g 를 측정하여 수지 가공의 기본자료로 활용하였다.

2-1-2. Capillary Rheometer를 통한 물성측정

Capillary rheometer 기기는 Instron사의 Compression load cell 240을 사용하였다. 고분자의 점도는 전단속도에 따라 영향을 받을 뿐만 아니라 온도, 구조 및 구성원소의 함량에 따라 현저히 영향을 받게 된다.

본 실험에서는 CYCOLAC, IUPILON 수지의 여러 온도에서의 점도를 전단속도의 변화에 따라 측정하여 고분자 유체의 거동을 파악하였으며 수지가공의 기본자료로 활용하였다.

2-1-3. 가공조건

플라스틱의 성형조건이 플라스틱과 도금층간의 밀착력에 영향을 미치므로 사출조건별로 성형한 사출성형품을 사용하였으며 세부 성형조건은 Table 1, 2와 같다.

2-2. 수지의 전처리

Table 1. Molding condition of CYCOLAC

| Molding condition | Cylinder temperature(°C) | | | Injection pressure(Kg/cm ²) | |
|-------------------|--------------------------|-----|-----|---|----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| C 1 | 220 | 210 | 160 | 50 | 40 |
| C 2 | 230 | 230 | 160 | 60 | 50 |
| C 3 | 190 | 200 | 160 | 60 | 50 |

Table 2. Molding condition of IUPILON

| Molding condition | Cylinder temperature(°C) | | | Injection pressure(Kg/cm ²) | |
|-------------------|--------------------------|-----|-----|---|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| U 1 | 285 | 280 | 270 | 120 | 120 |
| U 2 | 275 | 280 | 285 | 110 | 110 |
| U 3 | 265 | 260 | 255 | 100 | 100 |

Table 3. Condition of solution

| Process | Resin | CYCOLAC | IUPILON |
|--------------|-------|---------------|--|
| Preetching | | AJP-1 | AJP-2 AJP-3 |
| Etching | | Hi-Cr | Hi-H ₂ SO ₄ Hi-Cr |
| Sensitizing | | - | AJS-1 |
| Activating | | AJC-1 | AJC-1 |
| Accelerating | | Solvent | Solvent |
| Electroless | | Alkali nickel | Alkali nickel |
| Cu-plating | | Acid copper | Acid copper |
| Ni-plating | | Watts bath | Watts bath |

플라스틱과 도금층간의 밀착력에 가장 큰 영향을 주는 것이 전처리 공정이므로 이 공정이 엔지니어링 플라스틱상 도금공정의 중심이 된다[9]. 또한 깨끗한 비금속 표면에 금속박막의 피복이 생긴다 해도 이들 사이의 상호 작용력은 van der Waals force에 의한 것으로 생각되므로 극히 약하다. 그러므로 물리적이거나 화학적으로 밀착력을 향상시키는 거친 표면상태를 만들지 않고는 거의 결합성이 없는 도금제품이 생산된다[10].

결과적으로 효과적인 도금제품을 얻기 위해서는 다음과 같은 공정을 사용하는 것이 효과적이다. ① preetching, ② etching, ③ etchant neutralizer, ④ sensitizing, ⑤ activating, ⑥ accelerating, ⑦ electroless plating, ⑦단계 이후에는 일반적으로 전기도금이 이어지며 각 단계마다 이온들이 제거된 물을 사용하여 세척하여야 한다.

2-2-1. Preetching

ABS수지상의 도금공정과는 달리 ABS-PC 블렌드 엔지니어링 플라스틱은 표면의 PC 입자들로 인해서 etching 단계만으로는 균일하고 충분한 표면조도가 생기지 않는다. 따라서 preetching 공정은 수지가 쉽게 etching될 수 있게 하는 단계로써 수지 표면을 팽윤시킬 수 있는 용액속에 침적시켜 표면을 부드럽게 만든다[11].

본 실험에서는 CYCOLAC 처리용으로 지방족 알코올이 약 4% 포함된 AJP-1과 IUPILON 처리용으로 혼합 유기용매로 구성된 AJP-2, AJP-3를 개발 실험하였다. 공정에 사용된 용액은 Table 3과 같다.

2-2-2. Etching

플라스틱에 가장 널리 사용되는 etching 물질로는 열가소성 수지에 대해서는 크롬산-황산-물계이고 열경화성 수지에 대해서는 유기 및 무기용매를 사용한다. 크롬산과 황산의 혼합물은 표면을 산화시켜 수지를 녹이며 표면에 친수성기를 발달시킨다. CYCOLAC,

IUPILON에 대한 화학 etching은 주로 ABS 중 butadiene의 2중 결합에서 선택적으로 발생한다고 밝혀져 있다[8].

본 실험에서는 CYCOLAC, IUPILON 수지 etching액으로 크롬산-황산-물계의 etching액을 사용하였다. CYCOLAC 수지의 표면에는 ABS가 많은 관계로 Hi-Cr 산용액의 etching만으로도 표면층에 요철을 충분히 얻을 수 있으나, IUPILON 수지는 PC의 양이 많으므로 Hi-Cr 산용액만으로는 좋은 표면 요철을 얻기 어렵다. 따라서 H_2SO_4 용액을 사용하여 두 단계의 etching을 하였다.

2-2-3. Neutralization

Etching 후 수지 표면과 rack에 붙어 있는 etching액을 제거하는 이 공정은 소홀히 하기 쉬우나 etching 공정에 버금가는 중요한 공정이다.

CYCOLAC, IUPILON에 사용되는 크롬산-황산-물계의 etching액은 etching 후 크롬산이 수지 표면에 남아 있게 되면 전착물과 함께 표면에 도금되어져 접착력을 저하시킬뿐 아니라 화학도금액에 유입되면 크롬 불순물로 인하여 화학 도금액이 분해된다.

Neutralization은 단순한 세척 과정이 아니며 Sn 및 Pd의 흡착력에도 영향을 미친다. 본 실험에서는 20% HCl, 10% NaHSO_4 용액을 사용 비교, 분석하였다.

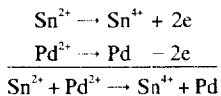
2-2-4. Sensitizing

IUPILON에만 필요한 이 공정은 etching에 의해 친수성화된 부도체 표면은 다음 단계인 sensitizing 단계를 거치게 되는데 이 단계는 CYCOLAC과는 달리 IUPILON에는 pore의 형성이 어렵고 촉매의 흡착 및 밀착력이 약하기 때문에 흡착력 및 밀착력을 증가시키기 위하여 표면처리를 하여야 한다. Sensitizing 용액은 강한 흡착력을 제공하여 activating 후 수세에 의하여 남아 있는 용액이 쉽게 제거되어야 하며 만약 남아 있다 하더라도 도금 용액에 영향을 미치지 않는 등의 조건을 만족시켜야 한다.

본 실험에서는 Sn이 약 5% 포함된 AJS-1 용액을 개발 사용하였으며 상온에서 3-5분간 sensitizing 처리를 함으로써 수세로 인한 Pd의 탈착방지와 열사이클 시험에서 요구되는 강한 밀착력을 형성시키는데 결정적인 작용을 하게 된다.

2-2-5. Activating

Sensitizing에 의하여 흡착력이 증가된 부도체의 표면은 activating 처리를 하게 되는데 다음과 같은 화학반응을 이용한 것으로 환원성이 강한 Sn과 Pd가 함유된 용액에 침적하면 표면에 Pd가 환원 석출되며 그 반응 메카니즘은 다음과 같다고 알려져 있다[12].



본 실험에서는 Pd가 약 1% 포함된 AJC-1을 개발하여 상온에서 1-3분간 처리하였다.

2-2-6. Accelerating

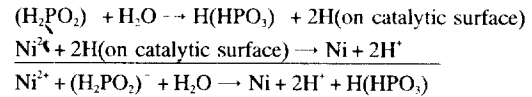
Activating 처리에 의하여 Sn, Pd가 흡착된 표면은 accelerating 처리를 하게 되는데 이 공정은 과잉 흡착된 Sn에 의하여 부분적으로 비활성되어 핵으로 작용하지 않는 금속을 제거시키며 이러한 용액은 Sn을 쉽게 용해시킬 수 있는 용액을 사용한다.

2-3. 무전해도금

무전해 니켈도금의 주요목적은 전기도금층을 제공함으로써 수지에 전기도금이 될 수 있게 하는 것과 전기도금되는 부분에 접착력을 제공하는 것이다[13].

무전해 니켈도금 용액의 주요성분은 니켈원, 환원제, 착화제, 촉진제, 억제제의 다섯가지로 나눌 수 있으며[14] 용액의 pH에 따라 산

성, 중성, 알칼리의 세형태가 있고 사용온도가 낮은 알칼리를 사용하였다. 또 다른 pH의 용액도 비교 분석하였다. 사용한 무전해 니켈도금액의 제안된 반응 메카니즘은 다음과 같다.



본 연구에서 사용한 무전해 도금액의 조성 조건은 Table 4와 같다.

2-4. 전기니켈도금

무전해 니켈도금 후 플라스틱 표면은 전기 전도성을 갖게 되어 다음 단계인 전기도금을 행할 수 있게 된다. 공업적으로는 Cu-Ni-Cr 순으로 전기도금을 행하여 밀착력의 개선 및 여러 물성을 증가시키고 있으나 본 실험에서는 물성에 영향을 거의 미치지 않고 니켈층을 방지하여 광택효과를 내는 Cr도금을 제외한 Cu-Ni 전기도금을 행하였다. 사용한 Cu 및 Ni bath는 Table 5와 같다.

2-5. 수지 표면의 미세조직 관찰

2-5-1. SEM(scanning electron micrograph)을 통한 표면 미세조직의 관찰

각 사출 조건별로 preetching과 etching 조건을 변화시켜 가면서 CYCOLAC은 시료 C₁, C₂, C₃(Table 1)에 대하여 preetching 효과를 중점적으로 관찰하였으며, IUPILON은 시료 U₁, U₂, U₃(Table 2)에 대하여 preetching과 etching 시간을 변화시켜 표면상태가 변화해 가는 상태를 관찰하여 etching 효과를 고찰하였다. 또한 무전해 도금층의 석출상태를 산성, 중성, 알칼리의 세 가지 형태에 대하여 시간을 변화시켜 표면상태를 비교 분석하였다.

2-5-2. 표면조도의 측정

수지 표면은 preetching과 etching 단계를 거치게 되면 표면조도의 변화가 일어난다. 각 preetching 조건과 etching 조건에 따른 표면조도를 측정하여 etching의 정도를 살펴보았다.

CYCOLAC은 사출 조건별로 preetching의 유무에 따라 조도를 측

Table 4. Composition and operating conditions of electroless nickel bath

| Composition(g/L) | Type of bath | | |
|----------------------|--------------|---------|----------|
| | Acidic | Neutral | Alkaline |
| Nickel sulfate | 28 | 30 | 20 |
| Sodium hypophosphite | 24 | 30 | 20 |
| Sodium citrate | - | 20 | 20 |
| Sodium acetate | 17 | - | - |
| Ammonium chloride | - | - | 5 |
| Glycine | - | 20 | - |
| Lead acetate | 0.0015 | - | - |
| pH | 4.5 | 6 | 9.5 |
| Temperature(°C) | 70 | 70 | 30 |

Table 5. Composition and operating conditions of electro Cu, Ni bath

| Cu bath | Ni bath |
|--|--|
| Copper sulfate: 180-240(g/L) | Nickel chloride: 60(g/L) |
| Sulfuric acid: 45-60(g/L) | Nickel sulfate: 300(g/L) |
| Tem.: 25-35(°C) | Boric acid: 30(g/L) |
| Current density: 3-6(A/dm ²) | Tem.: 55(°C) |
| - | Current density: 5.4(A/dm ²) |

정, preetching의 효과에 중점을 두었으며 IUPIILON은 preetching과 etching 시간을 변화시켜 etching이 진행됨에 따른 조도 변화를 사출 조건별로 분석하였다.

2-5-3. 열 사이클을 통한 밀착력 시험

수지는 열팽창 계수가 크고 도금 금속들은 열팽창 계수가 작으므로 고온(110°C)에서 3시간, 상온에서 30분, 저온(-30°C)에서 1시간의 열적 충격을 주게 되면 수지와 도금층간의 밀착이 나쁘거나 약할 때 부풀음과 박리현상을 일으키게 된다. 즉, 열 사이클 시험은 플라스틱 도금품에 가장 널리 사용되는 밀착력을 판단하는 시험방법이다.

본 실험에서는 CYCOLAC과 IUPIILON의 각 사출조건에 대하여 열 사이클 시험을 10회 반복하여 시험에 통과되는 범위를 결정, 도금범위를 결정하였으며 사출조건 사이의 도금범위를 비교 분석하였다.

2-5-4. Peeling test를 통한 밀착력 시험

수지와 금속 사이의 명확한 접착형태는 아직 확실히 알려져 있지 않으나 peeling에 필요한 힘은 표면 pore의 크기, 모양, 분포 등과 필름의 기계적 특성, 두께 등에 의존하게 되며 pore는 sub-surface와 연결하는 역할을 한다. 열 사이클 시험이 가장 널리 사용되는 접착력 시험방법이지만 peeling test는 접착력을 정량화하여 기준점을 설정할 수 있다.

본 연구에서는 IUPIILON 수지에 대하여 일정 도금두께에서 etching 시간에 따른 밀착력 변화와 일정 etching 조건에 도금두께 변화와 preetching 용액 변화에 따른 밀착력 변화를 비교 분석하였다.

2-5-5. 접촉각 측정

접촉각 측정기기는 Kruss G1을 사용하였다. Etching 공정을 거친 플라스틱의 표면 접촉각을 측정하여 표면상태에 대한 정보를 얻고자 하였다. 플라스틱 표면의 친수성기의 존재와 표면조도 때문에 표면적십이 잘 일어나면 접촉각이 감소하게 되며 촉매의 안착을 쉽게 해 주는 요소가 된다. CYCOLAC, IUPIILON의 사출조건별로 미처리 수지와 etching된 수지의 접촉각을 측정 비교 분석하였으며 또한 IUPIILON의 sensitiating 공정에 적당한 AJS-1의 농도를 찾기 위하여 AJS-1 용액의 농도를 변화시켜 접촉각을 측정 적정 농도를 추적하였다.

2-5-6. ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)를 통한 표면분석

수지 표면은 전처리 단계를 거치게 되면 표면에 존재하게 되는 원소들의 종류와 양이 달라지게 된다. 이들 원소를 ESCA를 통해 분석함으로써 각 단계들의 남아 있는 화학종이 다음의 도금 공정에 미치는 영향을 살펴보고자 시료들을 도금공정 각 단계별로 채취하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. DSC

CYCOLAC, IUPIILON 수지의 T_g 는 각각 105-110°C, 145-150°C로 순수한 ABS, PC의 각각의 T_g 104-105°C, 150°C와는 약간의 차이를 나타낸다. 이것은 CYCOLAC, IUPIILON이 ABS-PC 블렌드 수지이기 때문으로 생각되며 이러한 결과는 수지 가공의 기본 자료로 활용하였다.

3-2. Capillary Rheometer

고분자의 점도는 전단속도에 따라 영향을 받을 뿐만 아니라 온도, 구성원소의 함량에 따라서도 영향을 받게 된다.

Fig. 1은 여러 온도에서의 CYCOLAC의 점도를 전단속도의 변화

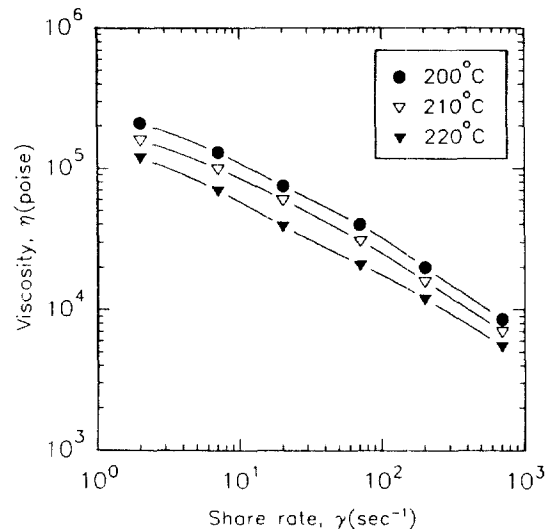


Fig. 1. Share rate dependency of viscosity of CYCOLAC.

에 따라 도시한 결과이다. 고분자의 점도는 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 현상을 볼 수 있으며 거의 power law 유체의 거동을 보이고 있다. 따라서 여러 온도에서의 점도를 전단속도의 변화에 따라 도시한 그림의 기울기로부터 flow behavior index n 을 구한 결과 CYCOLAC은 $n=0.449-0.495$, IUPIILON은 $n=0.661-0.687$ 로 나타났다.

3-3. SEM

3-3-1. CYCOLAC 수지

Table 1의 3종류의 사출성형품에 대해 각각 ① untreated, ② pre-etching, ③ Cr-etching, ④ preetching 후 Cr-etching한 SEM 사진 중 성형조건 C1에 대한 사진을 Fig. 2에 수록하였다.

사출조건의 변화에 따라 서로 다른 표면상태를 나타내며 약품처리 결과도 각각 다른 것을 볼 수 있다. 특히 본 사출조건 범위에서는 SEM 결과가 약간씩 다르지만 열 사이클 시험에는 preetching 0-6분, etching 3-7분의 비교적 넓은 범위에 걸쳐 도금층의 박리없이 통과하였다.

더군다나 preetching없이 etching 3-7분만 처리한 것도 열 사이클 시험에는 통과하였다. 물론 SEM 사진에서 보면 preetching을 한 것이 세 가지의 사출시료 모두 다 균일한 pore 크기와 분포를 나타내었으며, 이것은 표면 조도 측정결과에서도 마찬가지로 관찰되었다. 따라서 peeling test를 통한 밀착력의 실험을 통해서만 더 좋은 밀착력을 가지는 공정 확립이 가능할 것이라 생각된다.

이들 SEM 사진과 도금제품의 성능 분석결과 ABS 성분이 많은 CYCOLAC의 경우 이미 탈지 공정에서 preetching에 해당하는 처리가 이루어져 preetching 공정 없이도 좋은 etching 결과를 보인다는 것을 알 수 있으며, 그뒤 공정에서는 기존 ABS 도금공정에서 크게 벗어나지 않고서도 훌륭히 전기도금을 행할 수 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2-5의 over etching된 CYCOLAC의 표면을 보면 pore가 훨씬 크게 발달된 것을 볼 수 있으며 실제 etching 후 상태도 변색되었다.

3-3-2. IUPIILON 수지

PC 함량이 많은 IUPIILON에서는 사출조건에 따라 표면상태가 크게 다르며 전처리 과정을 통하더라도 전혀 다른 양상을 나타내었다. 그중 성형조건 U2에 대한 사진을 Fig. 3에 수록하였다. Fig. 3은 AJP-2 용액을 preetching액으로 사용하여 etching 조건을 변화시킨 것으

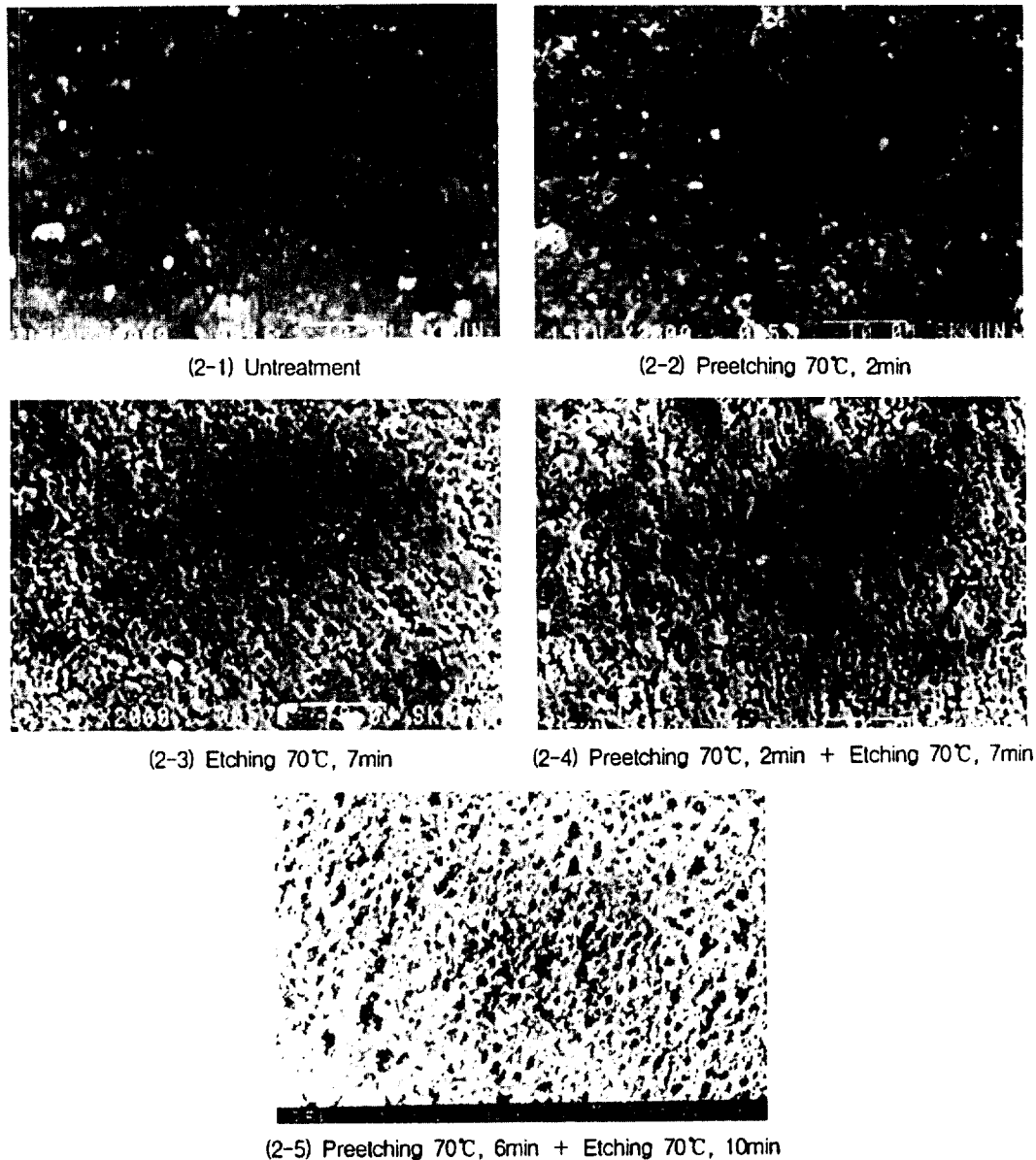


Fig. 2. Scanning electron micrographs illustrating the effect of preetching on the CYCOLAC(Pre solution: AJP-1, Molding condition: C1).

로써 표면 pore 발달이 제한되었으며, etching 조건을 강화하면 pore가 발달되기 보다는 crack이 생기는 것을 볼 수 있다. 그러나 AJP-3 용액을 사용한 Fig. 4의 경우는 etching된 상태가 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다. SEM 분석을 통해 보면 U2 시료가 가장 적절한 표면조성 상태를 가져 preetching과 etching 액의 처리에 의한 완전한 pore 분포 및 발달을 가져왔으며 pore와 pore 사이도 어느정도 균일한 간격을 유지하고 있다.

이들 SEM 결과로부터 IUPILON 수지는 사출조건에 따라 전처리 결과가 다르게 나타나는 것을 알 수 있으며 preetching액 AJP-3, 사출조건 U2일 때 최적의 표면상태를 얻을 수 있다.

3-3-3. 무전해 도금액

Table 4의 3가지 무전해 도금액에 대한 수지표면에 석출된 니켈의 SEM 사진을 Fig. 5-7에 수록하였다. Fig. 5에서 pH 9의 무전해 도금액은 20분 도금시에는 표면을 완벽하게 덮지는 못하며 5분 이하 처리시간에서 볼 때 세 용액 중 석출 속도가 가장 느리나 30°C 정도에서 사용할 수 있는 장점과 사용 중 pH가 어느정도 떨어져도 균일한

석출표면을 가지며 용액의 수명이 길고 안정하다.

Fig. 6에서 pH 6의 무전해 도금액은 석출속도가 가장 빠르고 10분 도금으로 거의 완벽한 석출표면을 얻을 수 있으며 중성에 가까와 pH 보정이 필요없다는 장점을 가지고 있으나 높은 사용온도로 인하여 pH가 급격히 떨어지며 용액이 불안정하여 용액의 보존이 어렵다.

Fig. 7에서 pH 4.5 무전해 도금액은 석출상태는 알칼리 용액과 비슷한 형태이나 석출속도가 느리고 역시 높은 온도로 인하여 pH에 특히 민감하며 높은 사용온도로 인하여 pH가 급격히 떨어지며 용액이 불안정하여 용액의 보존이 어려운 약점을 가지고 있다.

따라서 SEM 분석을 통하여 pH 9 무전해 도금액이 가장 적절하다는 것을 알 수 있으며 상온에서 사용하므로 경제성에 있어서도 유리하며 특히 자동 대량 생산 공정에는 필수적인 무전해 용액이라 할 수 있겠다.

3-4. 표면조도

3-4-1. CYCOLAC 수지

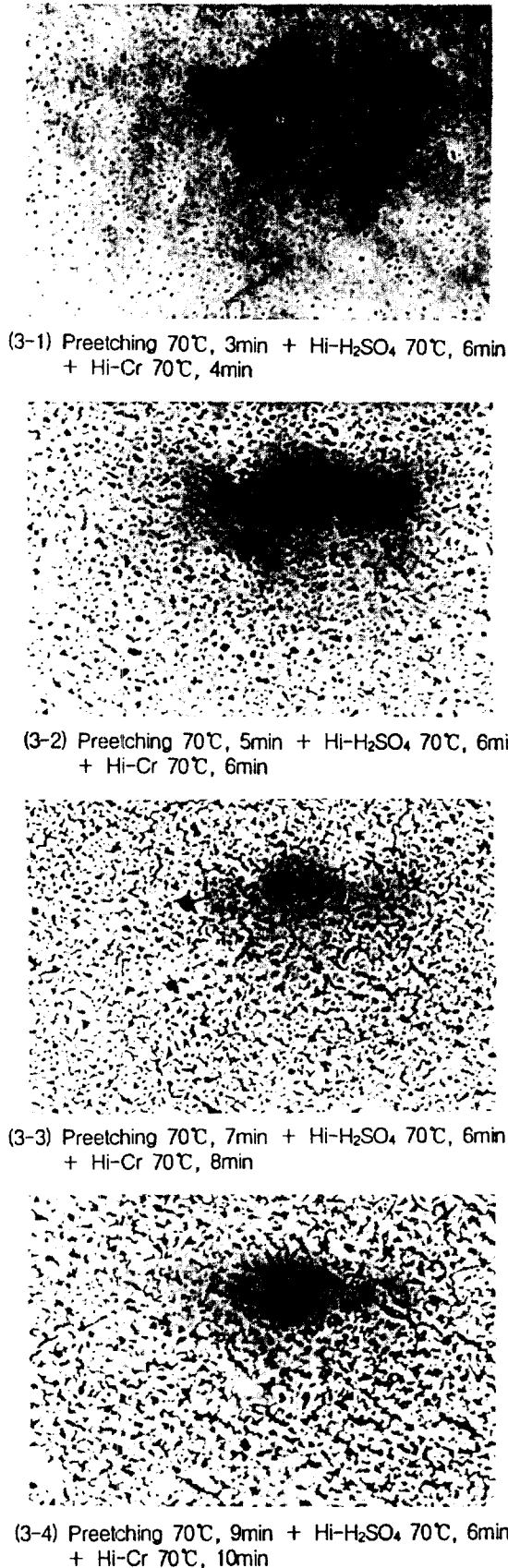


Fig. 3. Scanning electron micrographs illustrating the effect of etching time and preetching solution on the IUPIILON (Pre solution: AJP-2, Molding condition: U2).

Table 6에 표면 처리 조건에 따른 표면조도의 평균값을, Fig. 8에 사출조건 C1의 표면조도 측정 peak를 수록하였다. 수치는 조도의 평균값으로 μm 단위이며 플라스틱 표면처리에 따라 매우 크게 영향을 받는 것을 볼 수 있다. Preetching을 한 경우와 하지 않은 경우 etching한 표면의 조도가 증가하지만 사출 조건의 변화에 따라 그다지 큰 차이를 나타내고 있지 않으며 preetching 실시여부도 그다지 큰 차이를 주지는 않는다(Table 6). 그러나 표면조도 peak를 보면 preetching을 하지 않은 조도(Fig. 8-2)와 preetching 처리를 한 조도(Fig. 8-3)는 차이를 보여 preetching한 것이 더 균일한 peak를 나타내고 있다. 따라서 preetching 처리를 하는 경우가 etching이 더 효율적이라는 것을 보여주고 있다.

3-4-2. IUPIILON 수치

Fig. 9에 표면조도 측정 peak를 일부 수록하였으며, 표면 처리 조건에 따른 표면조도의 평균값을 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 사출 조건에 따라 처리하지 않은 수지의 표면조도는 큰 차이가 없으나 preetching과 etching 처리한 것의 조도는 큰 차이가 있다. 앞서서도 지적했듯이 preetching 과정은 매우 중요하며 etching 과정의 성패가 preetching 과정에 달려 있다고 볼 수 있다. 또한 사출 성형 조건에 따른 표면조도를 보면 사출 조건이 가장 적절한 것으로 생각되는 시료 U2에서는 $1.474\mu\text{m}$ 로 가장 높은 조도를 나타내는데 비하여 사출온도 및 압력이 낮거나(시료 U3) 너무 높음(시료 U1) 경우에는 표면 조도가 각각 $0.543, 0.575\mu\text{m}$ 로 전처리에 크게 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있으며, Hi-H₂SO₄ 용액보다는 Hi-Cr 용액의 작용에 의해 표면조도가 발달된다는 것을 알 수 있다.

3-5. 열 사이클 시험

CYCOLAC과 IUPIILON의 각 사출조건에 대하여 고온(110°C)에서 3시간, 상온에서 30분, 저온(-30°C)에서 1시간의 열적 충격을 10회 반복하여 도금층이 박리되지 않고 시험에 통과하는 범위를 결정, 사출조건에 따른 도금범위를 결정하였다.

CYCOLAC의 경우 사출조건에 관계없이 preetching 0-6분, etching 3-7분의 범위에 걸쳐 열 사이클 시험을 통과하는 밀착력을 나타내었다. 따라서 온도 $160-230^\circ\text{C}$, 압력 $40-60\text{ kg/cm}^2$ 의 사출조건 범위에 걸쳐 최적의 도금이 가능한 것으로 생각된다.

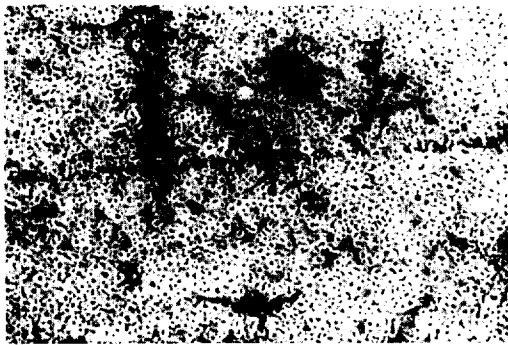
Fig. 10에서 IUPIILON의 경우 사출 조건에 따라 열 사이클 시험을 통과하는 밀착력을 제공하는 전처리 조건이 사출 조건 U1은 preetching 3-9분, etching 2-10분, U2는 preetching 3-15분, etching 2-16분, U3는 preetching 11-19분, etching 12-20분으로 크게 다른 것을 볼 수 있다. 따라서 온도 $275-285^\circ\text{C}$, 압력 110 kg/cm^2 의 사출조건에서 preetching 3-15분, etching 2-16분 범위의 처리가 IUPIILON에 대한 최적의 처리 조건이라 볼 수 있다.

3-6. Peeling Test

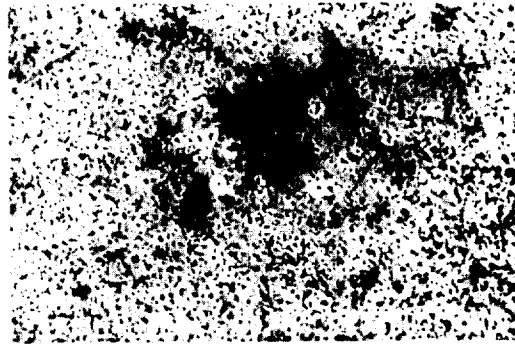
밀착력에 미치는 도금두께의 영향은 Fig. 11에서 나타난 바와 같이 CYCOLAC과 IUPIILON 모두 $15\mu\text{m}$ 이상에서는 영향이 거의 없다. 그러므로 같은 etching 시간이라도 도금두께 $15\mu\text{m}$ 이상에서 최대의 접착력을 얻을 수 있다. Fig. 12는 preetching용액에 따른 IUPIILON에 대한 밀착력 측정 결과로 AJP-2 용액은 최대 밀착력이 5 kg/cm 를 넘지 못한다. 따라서 preetching 용액에 따라 밀착력의 차이는 많이 나타나며 도금두께 역시 $15\mu\text{m}$ 이상을 유지하여야만 한다는 것을 알 수 있다.

3-7. 접착각 측정

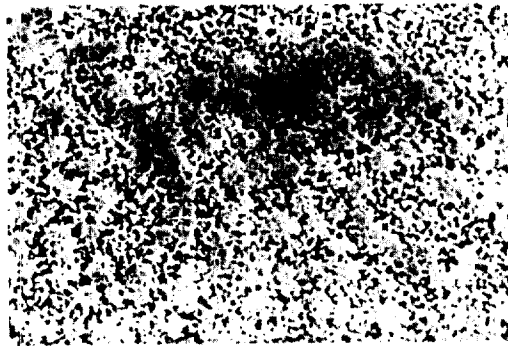
수지표면은 친수성기를 많이 가지고 있으면 용매의 적심이 용이하게 되어 촉매가 수지 표면에 효과적으로 분산되며, 발달된 표면조



(4-1) Preetching 70°C, 3min + Hi-H₂SO₄ 70°C, 6min + Hi-Cr 70°C, 4min



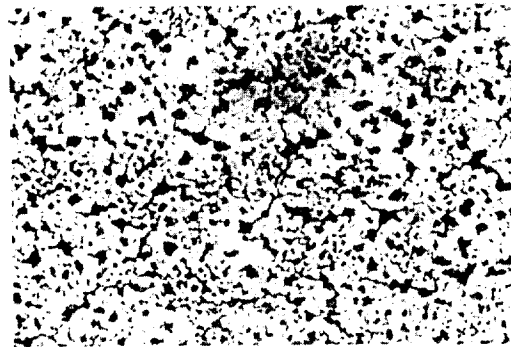
(4-2) Preetching 70°C, 5min + Hi-H₂SO₄ 70°C, 6min + Hi-Cr 70°C, 6min



(4-3) Preetching 70°C, 7min + Hi-H₂SO₄ 70°C, 6min + Hi-Cr 70°C, 8min

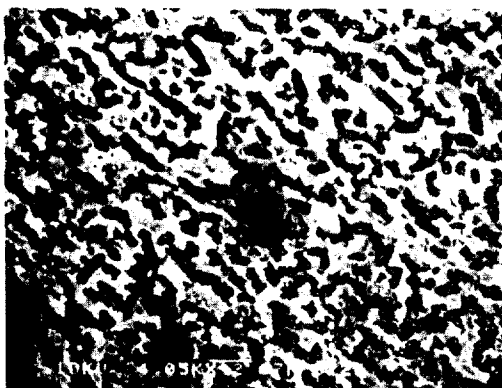


(4-4) Preetching 70°C, 9min + Hi-H₂SO₄ 70°C, 6min + Hi-Cr 70°C, 10min

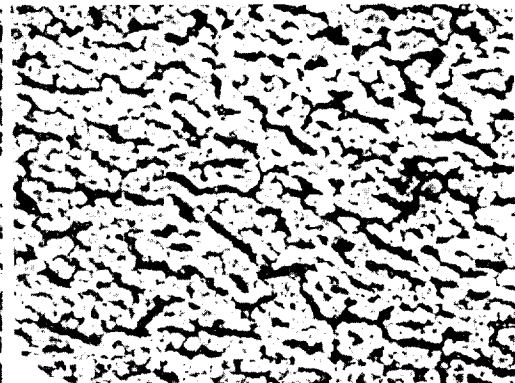


(4-5) Preetching 70°C, 11min + Hi-H₂SO₄ 70°C, 6min + Hi-Cr 70°C, 12min

Fig. 4. Scanning electron micrographs illustrating the effect of etching time and preetching solution on the IUPILON(Pre solution: AJP-3, Molding condition: U2).

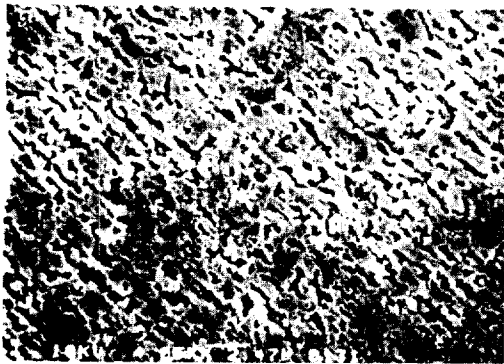


(5-1) Electroless plating 2min

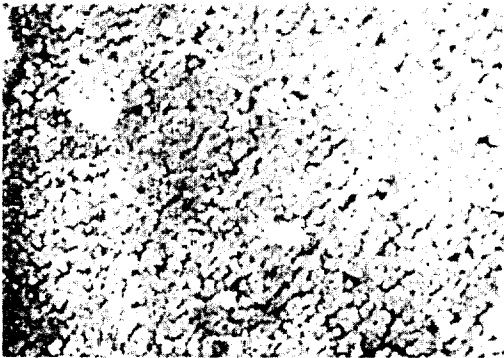


(5-2) Electroless plating 20min

Fig. 5. Scanning electron micrographs illustrating the effect of pH 9 electroless plating solution.

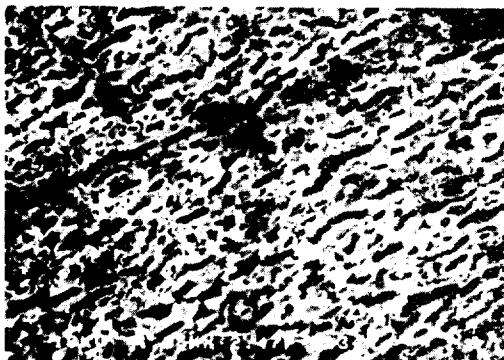


(6-1) Electroless plating 2min

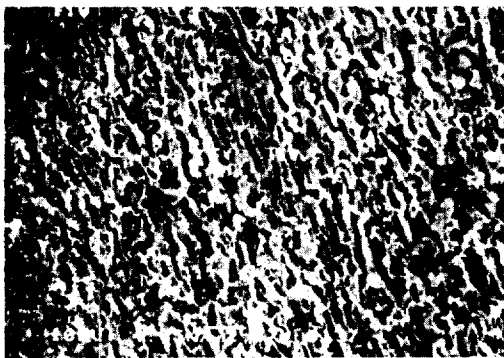


(6-2) Electroless plating 20min

Fig. 6. Scanning electron micrographs illustrating the effect of pH 6 electroless plating solution.



(7-1) Electroless plating 2min



(7-2) Electroless plating 20min

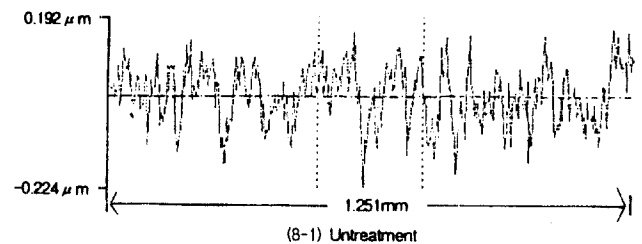
Fig. 7. Scanning electron micrographs illustrating the effect of pH 4.5 electroless plating solution.

Table 6. Roughness measurement for CYCOLAC

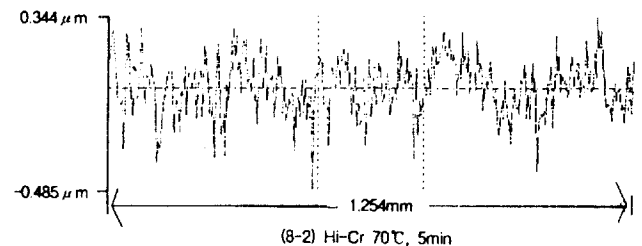
| Etching Resin | Untreatment(μm) | Hi-Cr 5 min(μm) | AJP-1 5 min, Hi-Cr 5 min(μm) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|--|
| C1 | 0.156 | 0.301 | 0.221 |
| C2 | 0.117 | 0.318 | 0.343 |
| C3 | 0.145 | 0.231 | 0.295 |

Table 7. Roughness measurement for IUPILON

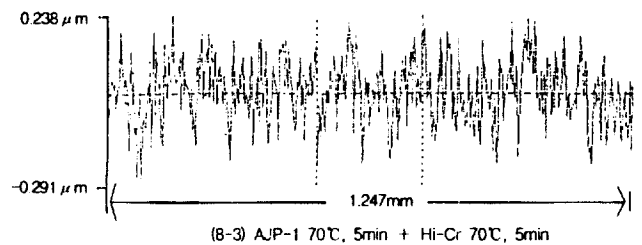
| Etching Resin | Untreatment (μm) | AJP-3, 11 min (μm) | AJP-3, 11 min Hi-H ₂ SO ₄ , 5 min (μm) | AJP-3, 11 min Hi-H ₂ SO ₄ , 5 min Hi-Cr, 12 min (μm) |
|------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|--|
| U1 | 0.200 | 0.290 | 0.203 | 0.575 |
| U2 | 0.217 | 0.653 | 0.527 | 1.474 |
| U3 | 0.238 | 0.216 | 0.226 | 0.543 |



(8-1) Untreatment



(8-2) Hi-Cr 70°C, 5min



(8-3) AJP-1 70°C, 5min + Hi-Cr 70°C, 5min

Fig. 8. Pretreatment effects on the surface roughness of CYCOLAC (Molding condition: C1).

도는 촉매 및 금속의 안착을 쉽게 하여 준다. 접촉각 측정은 이러한 것을 정량적으로 가능하게 하므로 지금까지 많이 이용되어 왔다. Table 8의 CYCOLAC의 경우 사출조건별로 모두 etching 처리에 의해 접촉각이 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 Table 9의 IUPILON의 경우는 접촉각의 변화가 표면처리 방법에 따라 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이것은 앞서의 표면조도 결과와 비교하면 예상하지 못했던 점이며 IUPILON의 경우는 친수성기의 발달이 미흡하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 IUPILON은 sensitizing 처리를 함으로써 etching된 표면에 친수성기를 제공할 수 있고 촉매의 안착을 쉽고도 강하게 할 수 있다.

Fig. 13의 접촉각과 etching의 관계에서 보듯이 물만으로는 약 50° 이나 AJS-1 용액으로 처리함으로써 약 30° 이하로 떨어뜨릴 수 있

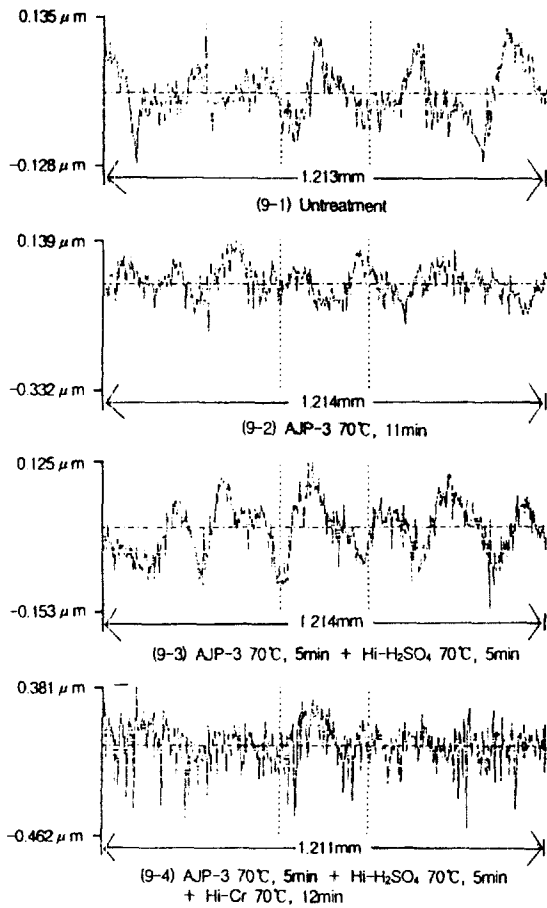


Fig. 9. Pretreatment effects on the surface roughness of IUPILON (Molding condition: U1).

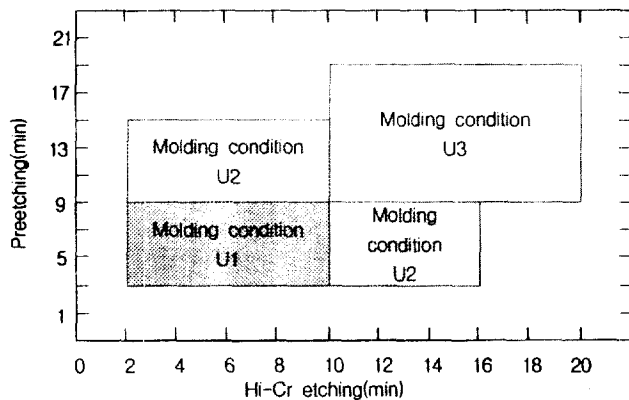


Fig. 10. Favorable preetching and Hi-Cr etching ranges for electroplating on IUPILON at $\text{Hi-H}_2\text{SO}_4$ etching 6 min.

다. 따라서 sensitizing 처리는 필수적이며 AJS-1 용액 1mM 농도 정도로 충분한 효과를 얻을 수 있다.

3-8. ESCA

도금 공정 중 전처리 단계 후 수지표면에 남아 있는 Cr 이온과 세척 방법과의 관계를 살펴 보았으며, 남아있는 Cr 이온이 Sn과 Pd 존재량 및 이들의 촉매작용에 미치는 영향을 살펴 보았다. Cr 양은 그리 많지 않으며 대부분이 Cr^{3+} 상태로 존재하는 것으로 생각되며 Sn은 뚜렷한 차이를 나타내는데 비하여 Pd는 너무 작아 오차가 심하였다.

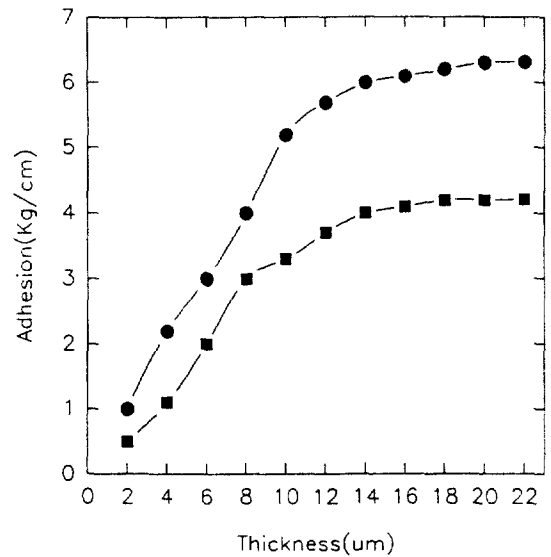


Fig. 11. Adhesion and plating thickness relation.

● : IUPILON(AJP-3 70°C, 11 min + $\text{Hi-H}_2\text{SO}_4$ 70°C, 6 min + Hi-Cr 70°C, 12 min, Molding condition U2), ■ : CYCOLAC(AJP-1 70°C, 5 min + Hi-Cr 70°C, 5 min, Molding condition C1).

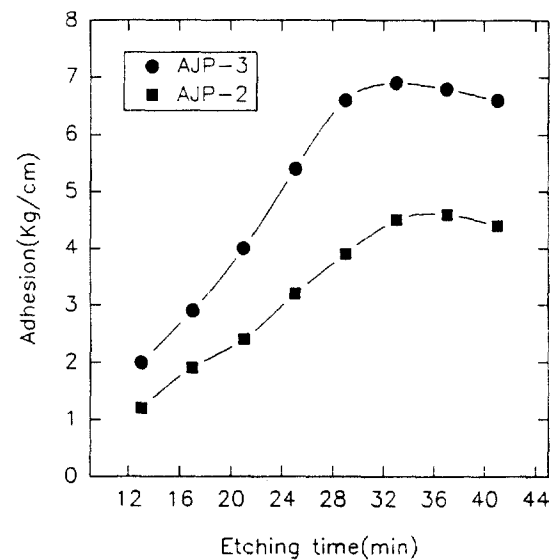


Fig. 12. Adhesion and etching time relation on the IUPILON (Molding condition U2, Plating thickness 30 μm).

Table 8. Contact angle measurement for CYCOLAC

| Resin | Etching | Untreatment | KOH 10%, 5 min rinsing | Hi-Cr, 7 min |
|-------|---------|-------------|------------------------|--------------|
| C1 | | 63° | 61° | 38° |
| C2 | | 67° | 45° | 17° |
| C3 | | 67° | 53° | 24° |

Table 9. Contact angle measurement for IUPILON

| Resin | Etching | Untreatment | AJP-2, 9 min Hi-Cr, 10 min | Hi-Cr, 7 min |
|-------|---------|-------------|----------------------------|--------------|
| U1 | | 75° | 77° | 87° |
| U2 | | 75° | 89° | 77° |
| U3 | | 72° | 76° | 80° |

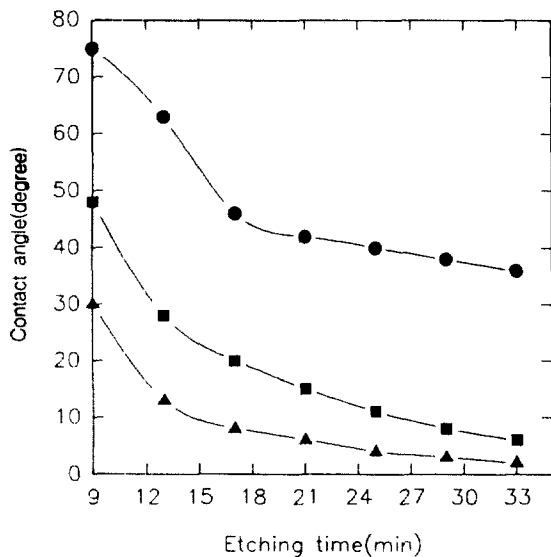


Fig. 13. Contact angle measurement on the etched IUPILON (molding condition U1).

●: AJS-1 0 mM, ■: AJS-1 1 mM, ▲: AJS-1 25 mM

Table 10. Rinsing effects on the residual chrome by ESCA

| Process | Rinsing | Cr/1.7 |
|---------|--|--------|
| Etching | Untreatment | 0 |
| | AJP-2 | 118.8 |
| | Hi-H ₂ SO ₄ , 15 min | |
| | Hi-Cr, 15 min | |
| Rinsing | NaHSO ₃ 10%, 1 min | 52.9 |
| | NaHSO ₃ 10%, 3 min | 48.2 |
| | HCl 20%, 1 min | 30.6 |
| | HCl 20%, 3 min | 25.9 |
| | NaHSO ₃ 10%, 1 min + HCl 20%, 1 min | 58.8 |
| | NaHSO ₃ 10%, 3 min + HCl 20%, 3 min | 68.2 |
| | NaHSO ₃ 10%, 1 min + HCl 20%, 3 min | 48.8 |
| | NaHSO ₃ 10%, 3 min + HCl 20%, 1 min | 45.3 |

Table 11. ESCA measurement for CYCOLAC

| Process | Cr/1.7 | Sn/3.2 | Pd/2.0 |
|---------------------|--------|--------|--------|
| Untreatment | 0 | 0 | 0 |
| AJP-1 | 238.2 | 0 | 0 |
| Hi-Cr, 5 min | | | |
| HCl 20%, 3 min | 164.1 | 0 | 0 |
| Sn treatment, 5 min | 107.7 | 218.4 | 0 |
| Pd treatment, 5 min | 102.9 | 191.3 | 57 |

Table 10에 세척 방법에 따른 Cr 이온의 상대적인 양을 수록하였으며 HCl 용액이 매우 효과적이라는 것을 나타낸다. 환원제인 NaHSO₃의 처리는 잔류 Cr 이온을 제거하는데 그리 효과적이지 못했다. 그러나 Table 11의 CYCOLAC의 경우 HCl 세척에 의한 Cr의 제거는 효과적이지 못하였으나 다음 공정에서 Sn과 Pd의 흡착이 잘 이루어지는 것으로 보아 표면조도 상태가 주요한 요인인 것으로 생각된다. 또한 IUPILON에 대한 잔류 Cr에 대한 세척 효과가 후속 공정에서의 영향에 대한 결과를 Table 12에 수록하였다. Table 12에서 보는 바와 같이 잔류 Cr은 Sn과 Pd의 흡착에 영향을 주지 않는 것 같으나 물 및 알코올을 세척에 씻겨져 버리는 것으로 보아 수지와 Pd 사

Table 12. ESCA measurement for IUPILON

| Process | Cr/1.7 | | Sn/3.2 | | Pd/2.0 | |
|---|--------|-------|--------|-------|--------|------|
| | Resin | | Resin | | Resin | |
| | U1 | U2 | U1 | U2 | U1 | U2 |
| (Process 1) | 127.1 | 132.4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Solvent, 9 min | | | | | | |
| Hi-H ₂ SO ₄ , 6 min | | | | | | |
| Hi-Cr, 10 min | | | | | | |
| (Process 2) | 163.5 | 103.5 | 389.9 | 248.1 | 0 | 0 |
| Process 1 + Sn treatment, 5 min | | | | | | |
| (Process 3) | 7.18 | 95.9 | 176.3 | 135.6 | 64.5 | 41.0 |
| Process 1 + Pd treatment, 5 min | | | | | | |
| Process 3 + Washing(H ₂ O) | 150.0 | 94.1 | 122.5 | 144.4 | 0 | 0 |
| Process 3 + Washing(Alcohol) | 122.9 | 118.8 | 114.7 | 104.4 | 0 | 0 |
| Process 3 + Heat treatment | 84.1 | 94.7 | 99.1 | 83.1 | 69.5 | 65 |

이의 흡착을 방해하는 것 같으며 열처리 하여 남아 있는 Pd는 무전해 공정을 원활히 진행시키며 후속 전기도금 공정에서 도금층은 매우 강한 밀착력을 가져 열 사이클 시험을 통과하고 있으며 본 연구에서 개발한 AJS-1, AJS-2 용액에 의한 activation 공정이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

ABS-PC 블렌드 엔지니어링 플라스틱에 대해 규격에 맞는 도금 제품의 생산이 가능하도록 목표를 설정하여 실험을 수행하였다. 또한 각 도금 공정 중에서도 preetching, etching 및 촉매부여화 공정에 대한 연구를 체계적으로 시도하여 수지의 성질, 표면처리후의 상태 및 도금 밀착력과의 관계 등을 규명하고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) ABS-PC 블렌드 엔지니어링 플라스틱 중 PC함량이 적은 CYCOLAC의 사출조건은 매우 완화되었으며 PC의 함량이 많은 IUPILON의 경우 수지 용융온도, 사출압력 등이 매우 중요하며 이에 따라 preetching의 정도가 다음 공정에 크게 영향을 미쳤다.

(2) CYCOLAC의 경우 etching 후 표면의 pore 형성과 친수성기의 발달을 촉진시켜 촉매 부여 단계에서 적실문제가 심각하지 않았으나 IUPILON의 경우 pore는 매우 균일하게 잘 발달되었으나 친수성기의 발달은 미흡하여 sensitizing 처리는 필수적이며 AJS-1 용액 1 mM 농도로 충분한 효과를 얻을 수 있었다.

(3) SEM, 표면조도, 열 사이클 시험 등을 통하여 ABS-PC 블렌드 엔지니어링 플라스틱의 도금 공정 중 CYCOLAC은 온도 160-230°C, 압력 40-60 kg/cm²의 사출조건 범위에서 preetching 0-6분, etching 3-7분, IUPILON은 온도 275-285°C, 압력 110 kg/cm²의 사출조건에서 preetching 3-15분, etching 2-16분 범위의 전처리 단계의 최적 공정을 확립하였다.

(4) Sensitizing, activating 공정에 대한 체계적이고도 집중적인 연구를 통하여 AJS-1, AJS-2를 개발 촉매의 수지 표면 안착을 얻는 기술 확립을 이루었다.

감 사

본 연구는 통상산업부의 공업기반기술 개발사업으로 이루어진 연

구내용의 일부로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Weiner, R.: "Electroplating of Plastics", Finishing Publications Ltd., Hamton Hill(1977).
2. Kruric, G. A.: *Products Finishing*, 49(1983).
3. Gresham, R. M.: *J. Plating and Surface Finishing*, **75**, 63(1988).
4. Abu-Isa, I. A.: *Polymer Plast. Technol. Eng.*, **2**, 29(1973).
5. Donatas, S.: "Plastics Finishing and Decoration", VNB, New York, 268(1986).
6. American Society of Electroplated Plastics: "Standard and Guidelines for Electroplated Plastics", 50(1984).
7. Basdekis, C. H.: "ABS Plastic", Reinhold, New York(1964).
8. Wiley, J.: "Polymer Hand Book", Brandrup, New York, 2nd ed. (1975).
9. Saubestre, E. B.: *Plating*, **52**, 982(1965).
10. Elmore, G. V.: *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 1455(1969).
11. Weibusch, K.: "Proc. 7th International Metal Finishing Conference", Hanover, 147(1968).
12. Dennis, J. K. and Such T. E.: "Electroplating onto Plastics", Butterworth Co. Ltd., 286(1972).
13. Salvago, G.: *Plating*, **4**, 665(1972).
14. Strow, H.: *Metal Finishing*, **1**, 182(1987).