

PET 필름기재의 구리 무전해도금에 있어서 초임계 CO₂ 유체가 도금 특성에 미치는 영향

이희대 · 김문선[†] · 김철경^{*}

성균관대학교 화학공학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
*목원대학교 디자인소재학과
302-318 대전시 서구 목원길 21
(2006년 12월 28일 접수, 2007년 5월 7일 채택)

Effect of Added Supercritical CO₂ on the Characteristics of Copper Electroless Plating on PET Film Substrate

Hee-Dai Lee, Moon-Sun Kim[†] and Chul kyung Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300, Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

^{*}Department of Design & Materials, Mokwon University, 21, Mokwon-gil, Seo-gu, Daejeon 302-318, Korea

(Received 28 December 2006; accepted 7 May 2007)

요 약

본 연구는 CO₂ 초임계 유체를 도금액과 혼합하여 PET 필름 위에 무전해 구리도금을 실시하였으며 초임계 유체의 혼용조건에 따른 그 도금 효과를 비교하였다. 이산화탄소 초임계 유체와 도금액의 부피비는 1:9가 최적이었으며 초임계 유체가 10 vol% 이상이 되면 혼합액의 분산성이 불량해져 층분리가 발생하였다. 구리 무전해도금은 25 °C, 15 MPa에서 수행된 구리막의 표면물성이 가장 균일하였다. 무전해 구리도금에서 도금액과 혼합시킨 초임계 유체의 역할은 단순히 용해도를 높여 주는 것이 아니라 도금막을 구성하는 구리입자를 1차 입자상태로 분산, 유지시킴을 확인하였다.

Abstract – In this study, electroless plating of copper was performed on PET film by using the blend of supercritical CO₂ and plating solution. The optimum volumetric ratio of supercritical fluid and plating solution was found to be 1:9 and dispersion property was poor at CO₂ vol% larger than 10%. Electroless plating of copper was best at 25 °C and 15 MPa. Role of added supercritical CO₂ is not to increase solubility but to disperse and maintain Cu-particles as the 1st particles.

Key words: Electroless Plating, Copper Plating, Supercritical Fluid, PET Film

1. 서 론

나노기술의 응용분야가 확대되면서 소재의 소형화, 박막화, 경량화 기술이 급속히 발전했으며 경량성이 우수한 플라스틱 소재표면에 대한 박막도금 기술연구는 생산성, 경제성 측면에서 큰 관심을 불러일으키고 있다[1].

도금이란 기재 표면에 금속층을 고정시키는 것으로, 도금 방법에 따라 습식도금과 건식도금으로 구분한다. 도금은 기존의 장식성, 내식성 외에 표면경도, 내마모성, 윤활성, 내스크래치성 등과 같은 기계적 특성과, 전도성, 접촉특성, 자기특성, 고주파특성, 저항특성, 접착성 등과 같은 물리적 특성을 저렴한 비용으로 쉽게 제공할 수 있기 때문에 자동차부품, 전자부품 등과 같은 부품소재에 폭넓게 사

용된다[2]. 습식도금에는 전기도금과 무전해도금이 있으며 전기도금은 금속 기재표면 위에 다른 특성을 가지고 있는 금속막을 음극상으로 석출시키는 것을 말한다[3]. 무전해도금은 플라스틱 기재표면 위에 전기를 사용하지 않고 환원제를 이용하여 금속막을 석출하는 방법으로, 구리도금의 경우 자동차, 기계부품, PCB(printed circuit board)의 스루홀(through hole) 도금, 전자 제품의 EMI(electro magnetic interference)/RFI (radio frequency interference) 등에 광범위하게 이용되고 있으며 용도가 다양해짐에 따라 연구분야도 점차 세분화되고 있다[4].

무전해도금은 도금액의 특성과 조성의 영향을 받기 때문에 도금 공정 중에 균일한 도금액 조성을 유지하는 것이 중요하다. 도금액은 산, 알칼리 수용액과 유기용매, 시안화합물, 중금속류를 주 성분으로 사용하고 있으며 도금폐수와 VOC 발생은 심각한 환경문제를 불러 일으킨다. 동시에 무전해 도금은 도금액 조성에 따른 도금층

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: moonsunkim@empal.com

의 두께 불균일, 기포로 인한 미도금 부위 발생과 같이 해결해야 할 기술적인 문제들을 가지고 있다[4].

이러한 문제를 해결하기 위해서 본 실험에서는 나노 금속입자의 분산성 개선, 친환경적인 도금액 개발 등을 수행하였으며 용해도가 높고 친환경적인 초임계 유체를 도금액에 혼합 사용하는 것을 제안했다. 초임계 유체는 임계온도와 임계압력 이상의 조건에서 존재하는 유체로서 기존의 용매에서 관찰할 수 없는 독특한 특성을 가지고 있다[5-8]. 초임계 유체를 이용한 연구는 초기에는 추출과 분리 기술 등에 한정되었으나 최근에는 천연물 추출, 제약원료 제조, 반도체 표면 세정, 나노입자 합성, 염색 등으로 다양해지고 있다[9-12]. 임계점이 상온에 가깝고 무독성, 불연성이면서 가격이 저렴한 이산화탄소($T_c = 31.1$, $P_c = 7.4$ MPa)가 초임계 유체로 일반적으로 사용되고 있으며 환경 친화적인 도금액의 성분으로 사용되고 있다[13].

초임계 유체를 이용한 도금연구는 2000년 초부터 시작되었다. Yoshida 등[14]은 초임계 유체의 전기저항값을 낮추기 위해 물분자량이 745~950인 PEO-PPO 계 비이온 계면활성제를 사용하여 이산화탄소 초임계 유체가 혼합된 도금액의 도전성을 개선했으며, Kim 등[15]은 이산화탄소 초임계 유체를 이용하여 니켈도금 공정의 최적화 조건을 연구했으며 도금폐수 발생량을 기존 도금공정에 비해 80 wt% 절감했고 전해질의 사용량도 20 wt% 줄였다는 결과를 발표했다. Park 등[16]은 이산화탄소 초임계 유체를 혼합한 니켈 도금액의 표면장력 특성을 실험했으며 온도와 압력의 증가함에 따라 표면장력이 감소했다는 결과를 밝혔다. Kim 등[17, 18]은 16 MPa의 압력과 45 °C의 온도 조건에서의 니켈 나노입자의 분산성이 우수하여 니켈도금막의 표면상태가 양호했다는 결과를 발표했다. 그러나 이와 같은 선행 연구결과는 니켈 전기도금에 한정되었으며 무전해도금은 전기도금과 달리 도금액 조성의 경시변화가 빠르고 외부에서 공급되는 에너지없이 단순히 환원반응에 의해 이루어지기 때문에 용액의 분산성이 매우 중요하다고 할 수 있다. 이런 이유에서 선행 연구결과를 그대로 적용할 수 없었으며 새로운 연구조건의 최적화가 필요했다.

본 실험에서는 상압에 진행되는 기존의 무전해 도금공정의 장점을 유지하면서 도금막 표면물성을 균일화하고 도금폐수의 발생량을 절감시키기 위해 이산화탄소를 초임계 유체로 사용했으며 도금액의 조성, 도금공정의 온도, 압력 조건 등이 구리 도금막의 특성에 미치는 영향을 연구했다.

2. 실험

2-1. 시료

피도체로서 PET [poly(ethylene telephthalate) 필름(주)SKC, SH 30 100 μ m, 대한민국]을 10×20 mm의 크기로 절단하여 사용했다. 도금 용액의 pH 조절용으로 수산화나트륨(98%, NaOH, 대정, 대한민국)을 사용했으며 표면에칭용 용액으로는 염산(35~37%, HCl, 삼정, 대한민국)을, 표면 활성화제로 염화주석(II)[tin(II) chloride dihydrate, 98%, SnCl₂·2H₂O, Sigma-Aldrich, 독일]과 염화팔라듐(II)[palladium(II) chloride, PdCl₂, Kojima chemicals, 일본]의 혼합액을 사용했다. 도금액은 황산구리(II)[copper(II) sulfate, CuSO₄·5H₂O, 덕산, 대한민국], 루셀염(99%, C₄H₄KNaO·4H₂O, Sigma-Aldrich, 독일), 포름알데히드(35%, HCHO, 삼정, 대한민국)의 혼합액을 사용했으며 산화방지액은 차인산나트륨(99%, H₂NaO₂P, Sigma-Aldrich, 독일)과

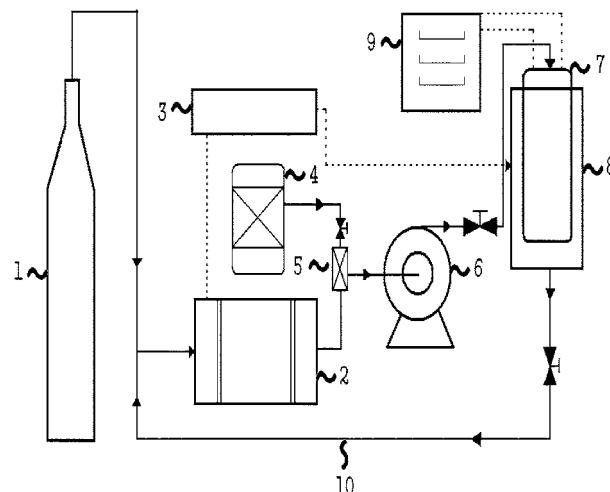


Fig. 1. Schematic diagram of electroless plating system with supercritical CO₂.

구연산(99.5%, C₆H₈O₇, Sigma-Aldrich, 독일)의 혼합액을 사용했다[19].

2-2. 실험장치

도금은 Fig. 1과 같은 장치(일신오토클레이브, 대한민국)를 사용하여 진행했으며 도금이 진행된 반응기의 용량은 300 cm³로 합금으로 되어있다.

초임계 유체로 사용되는 이산화탄소는 제1 저장조(1)에 보관되었다가 냉각기(2)에서 -5 °C로 급냉시켰다. 상온에서 압축하는 것보다 저온으로 냉각시킨 다음, 초임계 유체로 변환시키는 시간과 비용 측면에서 효과적이었다. 급랭된 이산화탄소는 제2 저장조(4)에서 공급되는 도금액과 혼합기(5)에서 혼합된 다음, 고압펌프(6)를 통해 초임계 유체 상태로 반응기(8)에 공급되었다. 반응기 내에는 도금이 수행되는 도금조(7)가 있으며, 압력, 온도, 교반속도는 조절기(3)에 의해 각각 조절되었다. 사용 가능한 압력은 최대 20 MPa, 온도는 최대 200 °C, 교반속도는 최대 1,700 rpm이었다. 안전사고를 방지하기 위한 제어장치(9)가 별도로 설치하였으며, 도금이 종료된 후 이산화탄소는 대기압 상태에서 공기 중으로 날아가고 도금조 내의 남아 있는 도금액은 회수관(10)을 통해 냉각기(2)로 회수되었다[2, 3].

2-3. 무전해 구리도금

PET 필름에 대한 구리의 무전해도금은 Fig. 2와 같은 순서로 실시한다.

PET 필름의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기(SH-2300, 새한, 대한민국)에 에탄올을 넣고 30분간 세정한 후 질소분위기에서 건조시켰다. 에칭은 필름 표면에 미소한 요철을 형성시켜서 갈고리효과(anchoring effect)를 주어 도금의 밀착성을 향상시키는 동시에 PET 필름 표면에 친수성을 부여하는 목적으로 실시하며 염산을 사용하여 55 °C에서 30분간 실시했다. 에칭 후에 충분히 수세하여 활성화(activation) 처리를 했다. 활성화 처리는 에칭에서 생긴 요철화된 PET 필름 표면에 금속이온을 흡착, 침투시켜 주는 공정이며 활성화에 사용되는 혼합액의 조성은 SnCl₂·2H₂O, PdCl₂, HCl이 각각 17.5 g/L, 0.25 g/L, 200 g/L으로 최적화했으며 반응식은 (1)과 같다[8].

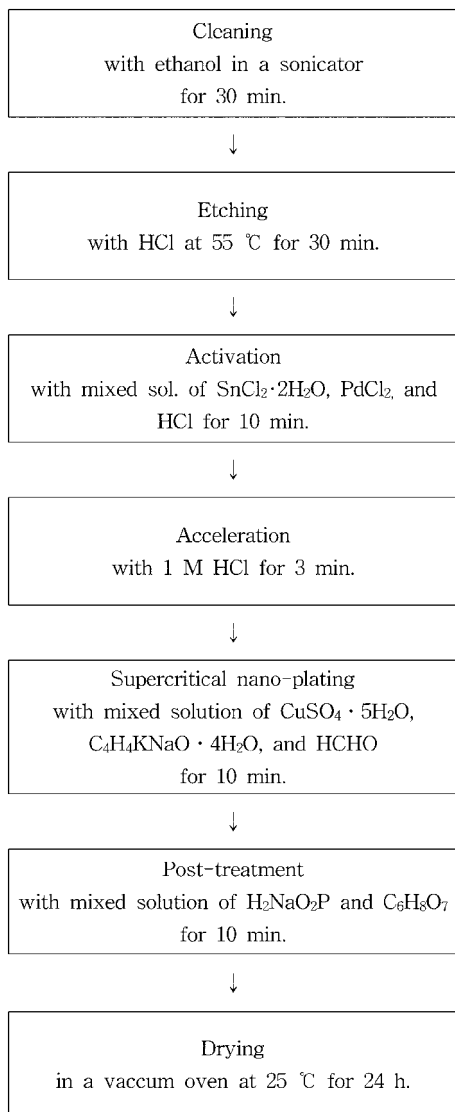


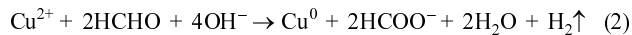
Fig. 2. Flow chart of copper electroless plating on PET film.



활성화 반응이 진행되면서 피도체 표면에 팔라듐(Pd) 금속과 소량의 2가 및 4가의 주석염이 남게 되는데 이 잔류 주석염은 가속화 (acceleration) 과정과 수세과정을 거치면서 제거시킨다. 가속화 용액은 1M의 염산을 사용했다. 이와 같은 전처리 공정을 마친 필름은 건조시킨 후 피도체로 사용된다.

도금액의 조성은 선행 연구된 실험결과를 토대로[19], 예비실험을 거쳐 고압에서 효율적인 무전해도금이 진행될 수 있도록 결정했으며, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HCHO 를 각각 9 g/L, 35 g/L, 8.5 g/L의 농도로 혼합하였다. 구리의 무전해도금은 염기성 영역에서 양호했으며 5 M의 수산화나트륨 용액을 이용하여 pH 12가 유지되도록 조절하였다. 이렇게 제조된 도금용액은 초임계 유체와 혼합하며, 온도와 압력을 변화시키면서 170 rpm의 교반속도에서 10분간 도금하였다. 도금이 완료된 시편은 표면을 깨끗하게 수세한 다음 질소분위기에서 건조시켰다.

무전해 구리도금은 (2)식과 같은 반응을 거쳐 진행된다[20].



후처리 과정은 도금막의 산화방지를 위해 10분간 상온에서 실시했으며 수세한 후 질소로 건조하였다. 도금막 표면에 잔존하고 있는 도금액의 성분은 구리막 물성의 경시변화를 촉진시키기 때문에 후처리 과정이 필요하였다. 후처리 액은 $\text{H}_2\text{NaO}_2\text{P}$ 와 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 를 각각 35.19 g/L, 11.52 g/L 혼합하여 사용하였다. 도금이 완료된 시편은 진공 건조오븐(VO-20X, 제오테크, 대한민국)에서 24시간동안 건조시켰다.

도금액의 pH 조절은 pH meter(420A, Orion Co., 미국)를 사용하였으며 도금막의 표면 상태는 SEM(scanning electron microscopy, Stereoscan 440, Leica Cambridge Co., 영국)을 이용하여 관찰하였다. 표면조도계(TR240, Timegroup Co., 일본)를 사용하여 도금층 표면의 거칠기를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용매 농도의 영향

초임계 유체와 도금액의 부피비를 결정하기 위해 예비실험이 필요하며 효율적인 반복실험을 하기 위해 대기압에서 실시하였다. 대기압에서의 실험은 이산화탄소 초임계 유체의 물성과 가장 유사한 노말 헥산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 95%, 대정, 대한민국)을 용매로 사용하였다[20]. 초임계 유체를 이용한 실험에서는 압력과 온도에 따라 밀도가 변화되기 때문에 중량 측정이 어려운 관계로 혼합 조건은 부피비로 계산하였다.

노말 헥산과 도금액의 분산상태는 혼합비에 따라 Fig. 3과 같이 외관상으로 나타내었다.

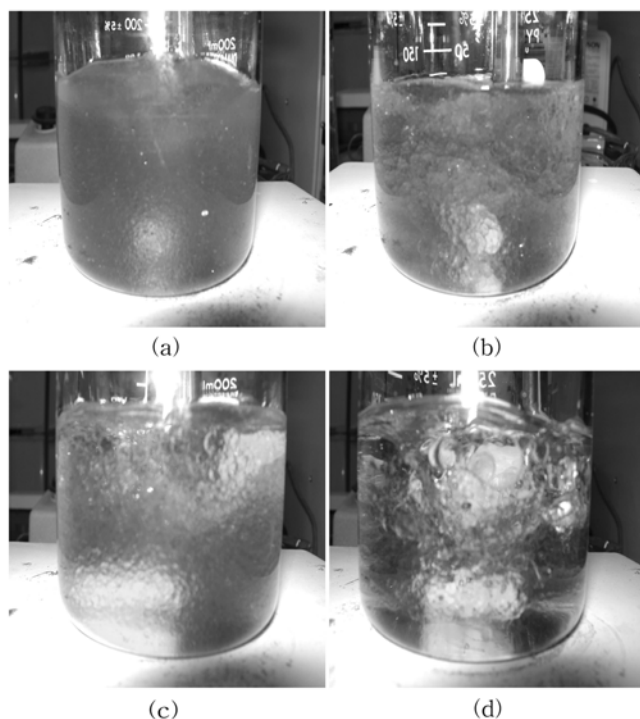


Fig. 3. Dispersion property of blends of (a) 1:9, (b) 2:8, (c) 3:7 and (d) 4:6 as volumetric ratio of n-hexane : plating solution.

투명한 부분이 노말 핵산, 짙은 부분이 도금액이며 Fig. 3(a)와 같이 노말 핵산과 도금액의 부피비가 1:9 일때 전체적으로 농도가 균일하였으며 분산성이 가장 양호한 것으로 평가되었다. Fig. 3(b)는 20 vol%의 노말 핵산을 사용하는 경우이며 부분적으로 투명한 부분이 존재하고 있어 섞이지 않은 부분이 있는 것으로 관찰되었다. Fig. 3의 (c), (d)와 같이 각각 30 vol%와 40 vol%의 노말 핵산을 사용하는 경우, 층분리가 관찰되어 분산성이 불량하다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터, 노말 핵산을 20 vol% 이상 혼합하는 경우 분산성이 저하되었으며 임계압력보다 높은 고압 상태에서 초임계 유체를 과량 사용하는 경우 도금액과의 분산성이 저하될 가능성이 존재하여 10 vol% 농도에서 도금실험을 수행하기로 결정했다. 초임계 유체의 전기도금에서는 계면활성제를 첨가하여 분산성을 개선시킬 수 있었으나[21] 무전해 도금공정에서는 계면활성제를 사용하는 경우 오히려 도금막의 물성이 저하되었다.

순수 도금액의 pH는 평균 12.3 이었으며 노말 핵산과 도금액의 부피비를 4:6으로 혼합한 경우 pH는 평균 12.2가 되었다. 대기압에서 진행되는 구리 무전해 도금의 pH의 범위는 일반적으로 11~13이지만[5], 본 실험에서 사용한 도금액의 환원력은 pH의 상승에 따라 활발해지는 것으로 관찰되었기 때문에 도금액의 pH를 가능한 높게 유지시키면서 Fig. 3(a)와 같이 분산상태가 양호한 이산화탄소 초임계 유체와 도금액의 부피비를 1:9로 결정하였다.

3-2. 온도의 영향

온도는 초임계 유체의 물성변화에 영향을 미치는 중요한 인자중 하나이다[2]. 초임계 유체의 용해도는 일정한 압력에서 온도가 상승함에 따라 증가했기 때문에[18] 도금막 물성에 영향을 미치는 온도 범위를 결정하기 위해 대기압에서 예비실험을 실시하였다. 노말 핵산과 도금액의 부피비는 1:9의 조건을 사용했으며, 20~30 °C의 범

위에서 온도가 도금에 미치는 영향을 관찰하였다. 예비실험 결과 20 °C 이하에는 무전해도금이 진행되지 않았으며 30 °C 이상에서는 도금층의 오히려 떨어지는 현상이 관찰되었다.

Fig. 4는 20 °C, 23 °C, 25 °C, 30 °C 각각의 온도조건에서 무전해도금된 구리층의 표면 상태이다.

20 °C(a), 23 °C(b) 보다는 25 °C(c)에서 도금된 구리막 표면의 형상이 균일하게 도금되었다. 반면 30 °C(d)에서는 오히려 표면의 거칠기가 커지고 구리도금막의 특성이 저하되었다. 25 °C의 온도조건까지는 온도가 증가함에 따라 구리입자의 분산성이 향상되면서 도금층의 표면상태가 조밀하고 양호해졌지만 30 °C의 온도조건에서는 오히려 분산성도 떨어지고 표면에서 응집된 구리입자의 형상이 발견되었다. 이산화탄소 초임계 유체와 도금액의 1:9 부피비 조건에서 구리 무전해도금은 25 °C에서 가장 양호한 구리 도금막을 얻었다. 초임계 유체에서 진행된 니켈 전기도금의 실험에서는 45 °C에서 가장 도금 상태가 양호했으며[18] 무전해도금의 최적온도보다 20 °C 높았다. 이는 전기도금이 무전해도금에 비해 외부에서 공급되는 에너지의 영향을 크게 받기 때문이라고 사료된다.

3-3. 압력의 영향

일정한 온도조건에서 압력이 높아지면 임계압력 부근에서는 초임계 유체의 용해도는 급격히 증가하며 임계압력 이상의 높은 압력에서는 서서히 증가하다가 일정 압력 이후에는 다시 서서히 감소하는 경향을 나타낸다[2]. 본 실험에서는 초임계 유체를 이용한 도금에 있어서 압력의 변화가 도금에 미치는 영향을 알아보기 위해 온도를 25 °C에 고정시키고 도금조에 이산화탄소와 도금액의 부피비를 1:9로 혼합 시켰다. 압력은 9~16 MPa의 범위에서 변화시켰다. 이산화탄소의 임계점은 7.4 MPa이기 때문에 초임계 유체의 물성이 충분히 안정화되었다고 관찰되는 9 MPa부터 실험을 시작하였는데 선행연구와 같이 16 MPa 이상의 압력에서는 오히려 용해도가 저하되었다[18]. 도금이 진행되는 반응기의 교반은 170 rpm으로 유지하면서 도금액이 정지되지 않고 계속해서 이동할 수 있도록 하였다. 이 교반속도는 본 실험에서 사용한 실험장치가 시편으로 사용된 PET 표면에 스크래치가 생기지 않으면서 교반할 수 있는 조건이다. 도금은 10분간 실시하였으며 이 때 도금된 구리막의 두께는 Fig. 5와 같다. 도금시간에 따라 두께는 증가하다가 10분 경과후 평균두께가 1~1.5 μ m 되었으며 10분 이후에는 도금시간이 증가해도 구리도금막의 두께는 거의 일정하게 나타났다.

Fig. 6은 반응기 내에서 이산화 초임계 유체를 10 vol%를 혼합한 도금액의 혼합상태를 관찰한 결과이다.

9 MPa(a)에서는 초임계유체와 도금액의 상용성이 다소 불량하여

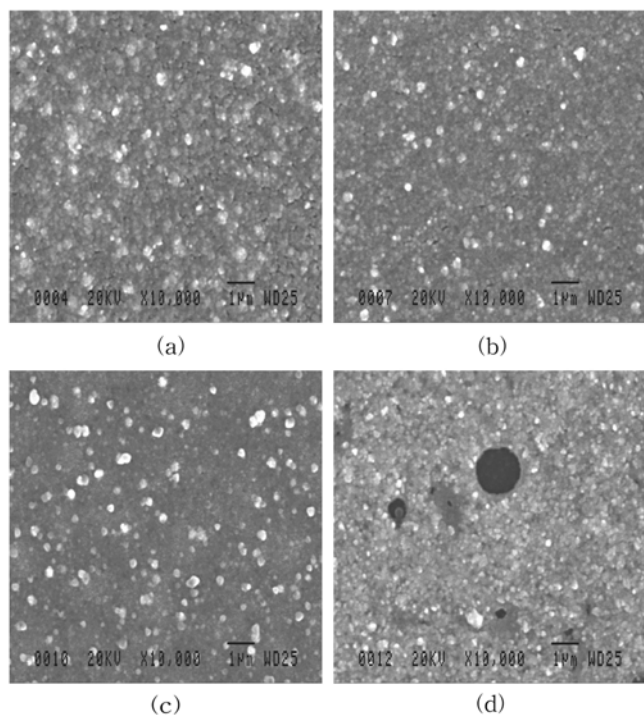


Fig. 4. SEM images of copper film plated at (a) 20 °C, (b) 23 °C, (c) 25 °C and (d) 30 °C at 15 MPa (magnification : 10,000).

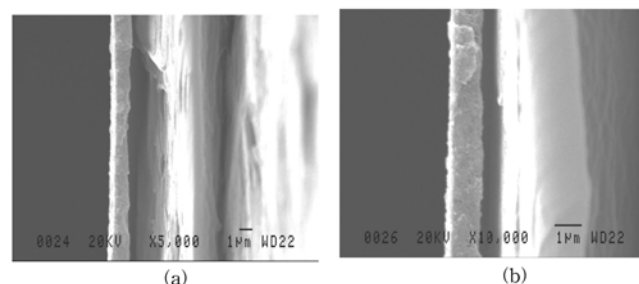


Fig. 5. SEM images of thickness of copper film plated at 25 °C and 15 MPa for 10 min (magnification : (a) 5,000 and (b) 10,000).

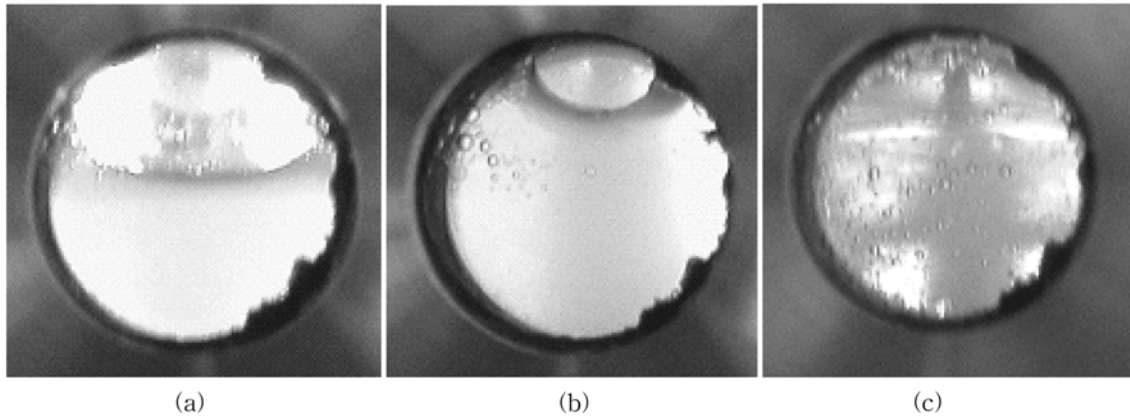


Fig. 6. SEM images of plating solution blending 10 vol% supercritical CO₂ with a varying pressure at 25 °C [(a): 9 MPa, (b): 13 MPa, and (c) 15 MPa].

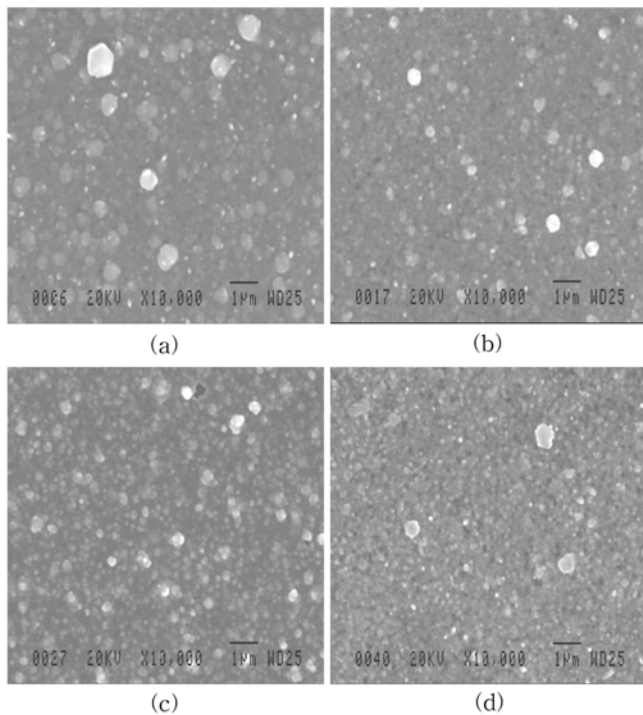


Fig. 7. SEM images of copper film plated at (a) 9 MPa, (b) 11 MPa, (c) 13 MPa and (d) 15 MPa (magnification : 10,000).

반응기속에도 충분리된 상태로 존재하고 있는 모습이 관찰되었으나 13 MPa(b)에는 초임계 유체의 영역이 점차 파괴되면서 도금액 안으로 섞이는 모습이 관찰되었다. 이런 현상은 압력이 높아질수록 현저하게 나타났으며 15 MPa(c)이 되면서 초임계 유체의 영역은 완전히 파괴되고 도금액과 혼합되었다. 압력에 따른 이산화 유체와 도금액의 혼합특성은 구리도금막의 표면상태에 영향을 주었다.

Fig. 7은 압력에 따른 무전해도금된 구리층의 표면형상을 SEM(scanning electron microscopy)으로 관찰하였다.

Fig. 7(a)는 9 MPa의 압력하에서 도금한 것으로 표면조직 형상의 크기와 모양이 불균일한 것으로 관찰되었다. Fig. 7(b)는 11 MPa에서 도금된 표면 상태이며, 9 MPa에서 실시한 도금보다는 훨씬 균일한 형상을 보여주고 있으나 부분적으로는 불균일 상태이었다. Fig. 7(c)와 (d)는 압력이 각각 13 MPa와 15 MPa에서 도금한 구리

막의 표면으로 균일하고 치밀한 표면현상을 가지고 있는 것이 관찰되었으며 (d)의 표면형상이 (c)의 표면보다 다소 치밀하고 균일하였다. 이것은 Yoshida 등[14]의 선행 연구와 일치하는 결과로써 압력이 증가함에 따라 에멀전 용액의 분산성이 향상된 결과이다. 무전해 도금에서는 압력이 증가할수록 도금된 금속층의 표면상태가 양호하였다[2, 3].

도금 표면의 표면조도(surface roughness)는 도금막의 표면특성을 평가하는 항목이며 표면의 평활성을 예측할 수 있다[18]. 본 연구에서는 압력 변화에 따른 구리막의 표면조도를 비교함으로써 PET 필름 표면에 도금된 구리입자의 분산상태를 비교할 수 있었다.

표면조도는 (3)식과 같은 0.25 mm cut-off 조건에서 측정한 Ra(center line average roughness) 값으로 비교하였는데[22], Ra는 산(peak)과 골(valley)들의 평균높이를 구한 것으로 조도곡선에서 중심선을 기준으로 중심선 밑의 곡선부분을 중심선 위로 올려 구한 값이다. Ra 값은 중심선 표면조도라 하며 표면조도를 나타내는 대표적인 값이다.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |f(x)| dx \quad (3)$$

압력 상승에 따른 무전해 구리 도금층의 표면조도는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보는 것과 같이 시료로 사용한 PET 필름 (d)의 Ra의 값은 0.053 μm 이었으며 9 MPa에서 도금된 구리막의 Ra 값은 0.158 μm 이었다. 압력이 증가할수록 Ra 값이 감소하여 13 MPa에서는 0.107 μm 이었으며 15 MPa일 때에는 0.063 μm 로 감소하였다. Ra 값이 감소했다는 결과는 표면이 평활해졌다는 것을 의미하며 9 MPa에서 15 MPa로 압력이 증가함에 따라 용액중의 구리입자는 분산성이 개선되었으며 분산된 구리입자는 PET 필름 표면에 균일하게 도금되었다고 추정할 수 있다.

전기도금에서는 반응시간에 따라 도금층의 표면이 평활해졌으나 [18] 무전해 도금수행시 10분까지는 시간에 따라 평활해졌으나 10분 경과후의 표면의 평활상태는 오차범위에 있었다.

이와 같이 임계점 이상의 초임계 유체상태에서는, 온도와 압력이 무전해도금된 구리막의 특성에 영향을 미친다는 결과를 얻었으며 이러한 결과는 초임계 유체의 용질이 가지고 있는 용해도의 변화로써 설명할 수 있다[23]. 용해도는 온도와 압력에 따른 용질과 초임계 유체의 물성에 의해 결정되기 때문에[24] Kim 등[25], Huang 등

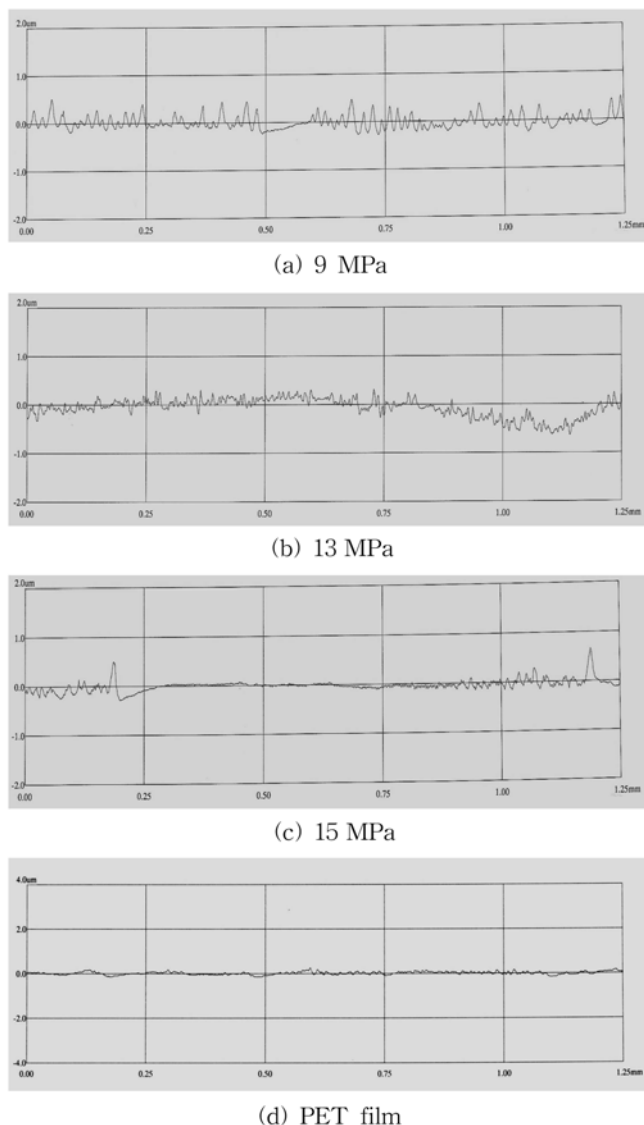


Fig. 8. Roughness patterns of at (a) 9 MPa, (b) 13 MPa, (c) 15 MPa and (d) PET film.

[26], Jiang 등[27]은 실험값을 이용하여 용해도를 쉽게 산출할 수 있는 식들을 제안하였다. 온도는 용질의 증기압, 초임계 유체의 밀도, 용질과 초임계 유체의 물리화학적 물성을 변화시켜 용해도를 결정하지만 압력이 용해도에 미치는 영향은 온도보다는 다소 낮다[28]. 초임계 유체와 구조나 특성이 유사한 물질을 용질로 사용하는 경우 온도의 영향은 더욱 크게 나타나며 구리입자와 같이 비휘발성 물질을 용질로 사용하는 경우 초임계 유체의 역할은 용해도를 높여 주는 조용매보다는 용질의 입자를 1차 입자상태로 분산, 유지시켜주는 분산제라고 할 수 있다. 무전해도금에서, 초임계 유체를 도금액에 혼합 사용하는 경우 온도 및 압력이 높아질수록 PET 필름위에 도금된 구리입자는 미세화면서 구리막은 치밀해짐을 확인할 수 있었다[22].

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소를 초임계 유체로 사용하여 무전해 구리도금을 실시하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 이산화탄소 초임계 유체와 도금액의 부피비는 1:9가 최적이었으며 초임계 유체가 10 vol% 이상이 되면 혼합액의 분산성이 저하되었다.
- (2) 이산화탄소 초임계 유체와 도금액의 혼합조건이 1:9인 조건에서 구리 무전해 도금은 25 °C에서 가장 양호한 구리 도금막을 얻었다.
- (3) 15 MPa에서 이산화탄소 초임계 유체와 도금액의 혼합상태가 가장 양호하였으며 PET 필름위에 도금된 구리막의 표면은 균일하고 치밀했다.
- (4) 무전해 구리도금에서 도금액과 혼합시킨 초임계 유체의 역할은 단순히 용해도를 높여 주는 역할뿐 아니라 구리도금막을 구성하는 구리입자를 1차 입자상태로 분산, 유지시켜 주었다.

참고문헌

1. Domenech, S. C., Jr. Lima, E., Drago, V., De Lima, J. C., Jr. Borges, N. G., Avila, A. O. V. and Soldi, V., "Electroless Plating of Nickel-Phosphorous on Surface-Modified Poly(ethylene terephthalate) Films," *Appl. Surf. sci.*, **220**, 238-250(2003).
2. Hong, K. M. and Chung, J. G., "Study on Characteristics of Nickel Plating on Copper Substrate in Supercritical CO₂," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(3), 316-322(2004).
3. Hong, K. M., Kim, M. S., Lee, Y. C. and Kim, N. K., "The Characteristics of Nickel-Electroplating on Copper Substrate in CO₂ Supercritical Fluid," *J. MNM*, **23**, 247-250(2005).
4. Lee, J. H., "Wet Plating: Fundamentals and Applications of Electroplating and Electroless Plating," *Bul. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **12**(6), 658-666(1999).
5. Lucien, F. P. and Foster, N. R., "Solubility of Solid Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide: A Review," *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 111-134(2000).
6. Ruckenstein, E. and Shulgin, I., "Entrainer Effect in Supercritical Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **180**, 345-359(2001).
7. Guerra, R. M., Marin, M. L., Sanchez, A. and Jimenez, A., "Effect of Pressure, Temperature and Time on Supercritical Fluid Extraction of Citrate and Benzoate Plasticisers from Poly (vinyl chloride)," *J. Supercrit. Fluids*, **22**, 111-118(2002).
8. Ruckenstein, E. and Shulgin, I., "The Solubility of Solids in Mixtures Composed of a Supercritical Fluid and an Entrainer," *Fluid Phase Equilibria*, **200**, 53-67(2002).
9. Duarte, C. M. M., Crew, M., Casimiro, T. and Aguiar-Ricardo, A., "Phase Equilibrium for Capsaicin + Water + Ethanol + Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **22**, 87-92(2002).
10. Akaishi, M., Shaji Kumar, M. D., Kanda, H. and Yamaoka, S., "Formation Process of Diamond from Supercritical H₂O-CO₂ Fluid under High Pressure and High Temperature Conditions," *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1945-1950(2000).
11. Caglar, A. and Demirbag, A., "Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Supercritical Fluid Extraction and Low Pressure Pyrolysis in the Presence of Alkalies," *Energy Conversion & Management*, **42**, 1095-1104(2001).
12. Guzel, B. and Akgerman, A., "Mordant Dyeing of Wool by Supercritical Processing," *J. Supercrit. Fluids*, **18**, 247-252(2000).
13. Park, J. Y. and Lim, J. S., "A Study on the Supercritical Carbon Dioxide Emulsion and Its Application," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 494-509(2004).

14. Yoshida, H., Sone, M., Mizushima, A., Yan, H., Wakabayashi, H., Abe, K., Tao, X. T., Ichihara, S. and Miyata, S., "Application of Emulsion of Dense Carbon Dioxide in Electroplating Solution with Nonionic Surfactants for Nickel Electroplating" *Surf. Coat. Tech.*, **173**, 285-292(2003).
15. Kim, M. S., Hong, K. M., Lee, Y. C., Kim, N. K. and Kim, C. K., "Development of Nickel Plating Technology and Reduction Effect of Wastewater with Supercritical Nano-Plating System," *Korean J. EHS Assessment*, **1**(2), 35-51(2003).
16. Park, J. Y., Kim, J. D., Lee, Y. W., Lee, C. H. and Lim, J. S., "Studies on the Ni-Plating using Macroemulsion in Supercritical State," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(4), 396-403(2004).
17. Kim, M. S. and Kim, C. K., "Nickel Electroplating on Copper Substrating on Copper Substrate in Plating Solution Containing High-Density CO₂," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 876-882(2005).
18. Kim, M. S., Kim, J. Y. and Kim, C. K., "Study on the Effect of Temperature and Pressure on Nickel-Electroplating Characteristics in Supercritical CO₂," *Chemosphere*, **58**, 459-465(2005).
19. Oh, K. W., Kim, D. J. and Kim, S. H., "Adhesion Improvement of Electroless Copper Plated Layer on PET Film -Effect of Pre-treatment Conditions-," *Polymer*, **25**(2), 302-310(2001).
20. Yan, H., Sone, M., Sato, N., Ichihara, S. and Miyata, S., "The Effects of Dense Carbon Dioxide on Nickel Plating using Emulsion of Carbon Dioxide in Electroplating Solution," *Surf. Coat. Technol.*, **182**, 329-334(2004).
21. Park, J. Y., Kim, J. D., Lee, Y. W., Lee, C. H. and Lim, J. S., "Studies on the Ni-Plating using Macroemulsion in Supercritical State," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(4), 396-403(2004).
22. Schuh, C. A., Nieh, T. G. and Yamasaki, T., "Hall-Petch Breakdown Manifested in Abrasive Wear Resistance of Nanocrystalline Nickel," *Scripta Materialia.*, **46**, 735-740(2002).
23. Kim, M. S. and Lee, S. J., "Characteristics of Porous Polycarbonate Membrane with Polyethylene Glycol in Supercritical CO₂ and Effect of Its Porosity on Tearing Stress," *J. Supercrit. Fluids*, **31**, 217-225(2004).
24. Lou, X., Janssen, H. G. and Cramers, C. A., "Temperature and Pressure Effects on Solubility in Supercritical Carbon Dioxide and Retention in Supercritical Fluid Chromatography," *J. Chromatogr.*, **A785**, 57-64(1997).
25. Kim, J. R., Kim, H. K. and Kyong, J. B., "Solubilities of Naphthalene in Supercritical Fluids," *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 311-316(1988).
26. Huang, Z., Guo, Y. H., Sun, G. B., Chiew, Y. C. and Kaw, S., "Representing Dyestuff Solubility in Supercritical Carbon Dioxide with Several Density-Based Correlation," *Fluid Phase Equilib.*, **236**, 136-145(2005).
27. Jiang, C., Pan, Q. and Pan, Z., "Solubility Behavior of Solids and Liquids in Compressed Gases," *J. Supercrit. Fluids*, **12**, 1-9(1998).
28. Lou, X., Janssen, H. G. and Cramers, C. A., "Temperature and Pressure Effects on Solubility in Supercritical Carbon Dioxide and Retention in Supercritical Fluid Chromatography," *J. Chromatogr.*, **785**, 57-64(1997).