



Plasma 처리 및 MmSH 사출방법으로 인한 PC/ABS와 PC상의 은도금 밀착성에 관한 연구

박기용, 이해원*, 이종권

순천향대학교 신소재공학과

Electroless Silver Plating of PC/ABS and PC by Plasma Treatment and MmSH Injection Process

Ki Y. Park, Hye W. Lee*, Jong K. Lee

Department of Materials Eng., Soonchunhyang University, Chungnam 336-745, Korea

(Received December 4, 2007 ; accepted February 19, 2008)

Abstract

Polycarbonate has a high transmittance to light, low specific gravity, flexibility and cost-effectiveness that extends the application field of the polymer to bio-engineering, optics, electronic parts, etc. Moreover, electro plating of metallic film on PC could endow the parts the electromagnetic interference shielding capability. However, poor adhesion of copper on PC limited the wide usage in the industry. In this work, a composite(PC/ABS) and MmSH(Momentary mold Surface Heating) injection process were used to improve the plating characteristics; plating thickness, gloss and adhesion. Also plasma treatment and chemical treatment were employed for improving adhesion. Plating characteristics on PC/ABS were better than those on PC due to the anchoring effect of butadiene. MmSH injection process could ameliorate the gloss and coating adhesion. Also plating thickness and adhesion of PC and PC/ABS were increased by plasma treatment.

Keywords : Electroless silver plating, PC/ABS, PC, MmSH injection process, Plasma treatment

1. 서 론

최근 전자 정보통신의 발달로 우리 주변에 많은 전자기기가 소형화되고 있으며, 그 활용도가 높아 사람이 직접 휴대하거나 쉽게 접촉하고 이용할 수 있도록 고안되고 있다. 이러한 요구에 부합하기 위해 가볍고, 단단하고, 경제적이며 가공의 용이한 폴리머 재료의 응용이 늘고 있다. 그러나 전기 전도도가 낮은 폴리머 재료는 인체 및 주변기기에 영향을 줄 수 있는 전자파를 차폐할 수 없기 때문에 무선부품으로 적용이 제한되어 이에 대한 개선이 시급하다.

고분자 재료(polymer)는 생명공학용 재료, 보호막 코팅재료, 마찰재료, 복합재료, 전자재료, 광학

재료, 박막기술, 등 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 폴리카보네이트(polycarbonate: PC)는 투명성, 고충격성, 난연성 및 열적 안정성이 뛰어나고, 치수안정성이 좋아 성형이 용이하여 전기, 전자 및 광학부품, 자동차부품 등으로 사용되고 있다^{1,3)}.

MmSH(Momentary mold Surface Heating)는 금형 성형부의 표면만을 수지의 용융온도 또는 성형 온도까지 가열하여 수지를 금형 내에 충전한 후에 유리전이온도 이하로 냉각시켜 성형하는 금형표면순간가열공법이다. MmSH 방법으로 고분자 재료를 제조하게 되면 weld-line, flow-mark 등의 외관 결함이 없고, 수지의 강성 향상 및 실용 충격강도가 증가된다. 또한 치수안정성이 높고, 변형이 방지되며, 도금의 밀착강도가 증가한다.

PC는 ABS에 비해 분자사슬 구조가 치밀하고 내

*Corresponding author. E-mail : hyew0717@naver.com

화학적 강해로 도금을 위한 전처리 공정이 매우 까다롭고, 복잡하며 용액의 관리가 어렵다. 또한 PC의 표면에 여러 가지 화학적 전처리를 할 경우 공해를 발생시키며, 도금층과의 밀착력이 낮아 제품의 수명과 신뢰도를 저하시키는 문제점이 있다²⁾.

이 연구에서는 도금 시 가장 중요한 요건인 폴리머소재와 도금층간의 밀착력 증가를 위하여 plasma를 이용한 전처리 방법이 모색되었고, 도금 성질개선을 위한 다른 방법으로 복합소재(PC/ABS) 이용과 새로운 사출 방식(MmSH)을 이용한 수지를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 전체 실험 공정

그림 1에 전체 실험 공정을 나타내었다. 본 실험에서는 Samyang Kasei. Co., Ltd.의 grade 30221R을 사용하여 사출된 PC와 PC/ABS를 사용하였다. 이 때 사출 압력은 130 kg/cm²이었고, 금형의 온도는 70°C, 사출시간과 냉각시간은 각각 1.8 sec, 25 sec였다. 전처리는 탈지와 에칭, 중화, 촉매, 활성화 순으로 이루어졌으며, 플라즈마 처리는 에칭 다음 단계에서 시행되었다. 전처리 후 상온에서 20분간 무전해 은도금을 하였으며, 도금된 시편의 두께와 밀착력, 광택도 등을 측정하였다.

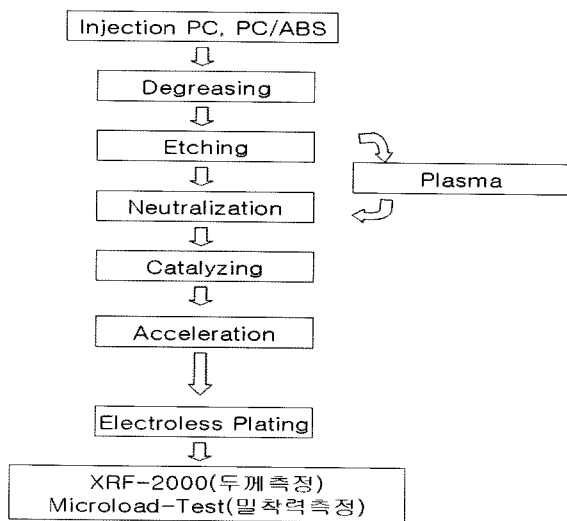


Fig. 1. Process diagram of electroless silver plating.

2.2 PC/ABS의 전처리 과정

전처리 용액의 조성 및 조건은 표 1에 나타나 있다⁶⁾.

2.2.1 탈지(degreasing)

(주)KPM Tech에서 구입한 NP-1을 사용하여, 60°C

Table 1. Condition of pretreatment (PC/ABS)

Process	Solution	Temperature	Time
Degreasing	NP-1* 20 ml/l	60°C	10 min
Etching	CrO ₃ 200 g/l H ₂ SO ₄ 200 ml/l	70°C	15 min
Neutralization	HCl 50 ml/l	25°C	2 min
Catalyzing	H ₂ O 700 ml/l HCl 150 ml/l NP-8* 150 ml/l	25°C	3 min
Accelerating	H ₂ SO ₄ 100 ml/l	50°C	1 min

*Trade name.

에서 10분간 탈지하였다.

2.2.2 에칭(etching)

Etching 공정은 표면에 미세한 요철을 형성시켜, 갈고리 효과를 주어 도금의 밀착성을 향상시키는 동시에 수지표면 위 친수성을 부여하는 역할을 한다.

PC/ABS 수지용 에칭액은 크롬산과 황산을 첨가하여 70°C에서 15분간 처리하였다. 에칭액의 조성은 CrO₃ 200 g/l, H₂SO₄ 200 ml/l이다.

2.2.3 중화(neutralization)

중화 공정에서는 환원제에 의해 etching 용액으로부터 묻어나오는 Cr⁶⁺을 환원한다. 50 ml/l의 HCl을 사용하여 25°C에서 2분간 처리하였다.

2.2.4 촉매(catalyzing)

촉매액에 함유된 파라핀은 플라스틱 도금의 활성화 처리를 하며, 수지의 표면에 무전해 도금에 필요한 촉매 금속액을 부여하는 역할을 한다. 본 실험에서 사용한 촉매액은 (주)KPM Tech사의 NP-8을 사용하였다. 용액은 증류수에 HCl을 첨가하고 NP-8을 첨가하는 순으로 제조되었다.

2.2.5 활성화(accelerator)

무전해 Ag 도금은 소지의 표면이 활성화 되어 표면자체가 촉매적 역할을 수행할 수 있어야 한다. 활성화는 H₂SO₄ 100 ml/l를 사용하여, 50°C에서 1분간 행해졌다.

2.3 PC의 전처리 과정⁵⁾

2.3.1 탈지(degreasing)

PC 사출 성형 시 용이한 이형을 위해 유지성분의 이형제를 사용하였으며, 이때 PC 표면에 부착된 이형제를 도금에 앞서 제거하기 위해 알칼리 성분의 용액에 침지하여 탈지처리를 하였다. 탈지공정은 ABS의 경우와 같다.

Table 2. Conditions of pretreatment (PC)

Process	Solution	Temperature	Time
Degreasing	NP-1* 20 m//l	60°C	10 min
Etching	18M NaOH	60°C	20 min
Catalyzing	PED-104* 270 g/l	35°C	4 min
	AT-105* 30 m//l	45°C	8 min
Accelerating	AL-106*	40°C	3 min

*Trade name.

2.3.2 에칭(etching)

PC 표면에 화학반응을 일으켜 표면의 분자구조 및 분자사슬을 끊어 특성을 변화시키기 위하여 에칭 처리를 하였다. 강알카리성 용액에 침식되는 PC의 특성을 참고하여 18M의 NaOH 용액을 만들었고, 60°C에서 20분간 PC를 침지하여 에칭하였다.

2.3.3 촉매(catalyzing)

PC 표면에 환원반응을 돕기 위하여 금속 핵을 부여하는 촉매처리를 하였다. 촉매액으로는 Pd-Sn 화합물을 가지고 있는 Uyumura사의 PED-104와 AT-105가 사용되었다. 촉매과정은 두 단계에 걸쳐 처리되었고, 그 효과를 증대시키기 위해 항온조와 교반을 시행하였다. 먼저 제조된 PED-104 용액에 침지 후 시편의 수세없이 AT-105가 포함된 두 번째 용액에 침지하여 처리하였다.

2.3.4 활성화(accelerator)

촉매처리가 끝난 PC의 표면에는 Pd-Sn 화합물이 존재한다. Sn을 제거하고 Pd가 무전해 도금 시 핵으로서의 역할을 할 수 있도록 PC 표면을 활성화하였다. Uyumura사의 AL-106 용액을 사용하여 40°C에서 3분간 처리하였다.

2.4 플라즈마 표면처리

SE Plasma, Inc.의 SMS-0250 장비를 이용하여 DBD(dielectric barrier discharge) 플라즈마 처리를 하였다. 대기압 하에서 매우 안정한 비활성 기체인 He 가스에 표면의 세정 및 활성화 작용에 효과가 좋은 것으로 알려진 O₂ 가스를 혼합하여 처리하였다. 플라즈마 전극과 stage 사이의 거리는 4 mm이며, stage에 시편을 올려놓고 20회 왕복하였다. 상세한 플라즈마 처리 조건을 표 3에 나타내었다.

Table 3. Conditions of DBD plasma treatment

Gas	Parameters
3 slm Helium + 30 sccm Oxygen	500 eV, 1.10 Am 0.008 m/s, 20 pass

Table 4. Compositions of Electroless Silver plating bath

Plating bath	Reducing agent
AgNO ₃ 3.5 g/60 ml	C ₆ H ₁₂ O ₆ 45 g
NH ₄ OH	L(+)-Tartaric acid 4 g
NaOH 2.5 g/60 ml	Alcohol 100 ml H ₂ O 1 l

2.5 무전해도금

표 4에 실험에 사용된 포도당을 환원제로 하는 도금액의 조성을 나타내었다.

AgNO₃ 3.5 g을 60 ml의 물에 용해시킨 후, NH₄OH를 침전물이 재용해 될 때까지 넣고, 물 60 ml에 수산화나트륨 2.5 g을 첨가한 용액을 혼합하면 용액이 흑색으로 된다. 이 용액이 맑아질 때까지 다시 암모니아수를 가함으로써 은액을 조제할 수 있다.

환원액은 물 1 l에 포도당, 주석산을 순차적으로 용해시킨 후, 10분간 끓여 상온까지 냉각한 뒤 알코올을 가하여 조제한다. 환원액의 환원능력은 조성 후 1주 정도가 가장 좋다고 알려져 있으므로 1주일 경과 후 실험하였다. 은도금은 상온에서 20분간 시행되었다.

2.5 측정 및 시험법

2.5.1 도금두께 측정

도금두께는 X-ray를 이용한 Micropioneer사의 XRF-2000을 사용하여 측정하였다. 도금면을 10회 측정하여 평균으로 산출하였다.

2.5.2 밀착력 측정

밀착력은 R&B Co., Ltd.의 105ML (Microload frame)기를 이용하여 측정하였다. 블록 모양(⊥)의 grip을 만들어 1 cm²의 면적에 접착제인 araldite를 이용하여 시편을 접착하였으며, 24시간이 지난 후에 측정하였다. 인장 속도는 8 mm/min, 100 kgf의 하중까지 측정할 수 있는 로드셀을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 두께

표 5에 PC/ABS와 PC의 무전해 은도금 후 두께를 나타내었다. 에칭된 PC/ABS에서는 일반 사출(0.3 μm) 보다 MmSH 사출(0.4 μm) 방식에서의 도금 두께가 30% 정도 더 높았다. MmSH 사출 방법에 따른 두께 증가에 관한 뚜렷한 원인은 본 연구에서는 수행되지 않았다.

에칭 후 plasma를 이용한 전처리 방법을 사용할 경우 에칭에 비하여 0.1 μm 정도의 두께 증가가 있

Table 5. Thickness and Adhesion of Ag layer by Electroless plating

Material		PC/ABS		PC	
Process		Conventional	MmSH	Conventional	MmSH
Thickness (μm)	etch	0.3	0.4	0.2	0.2
	etch + plasma	0.4	0.5	0.3	0.4
Adhesion (kg/cm^2)	etch	50	57	28	40
	etch + plasma	64	67	51	55

었다. 이것은 Plasma 처리 시 표면의 개질 및 표면적을 증가, 높은 에너지를 부여하여 촉매의 효과를 증대시켜 결과적으로 보다 두꺼운 도금층을 얻게 되는 것이라 판단된다. PC에서도 PC/ABS와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

3.2 밀착력

표 5에 R&B 사의 Microload tester를 이용하여 측정된 밀착력 측정값을 나타내었다.

에칭된 PC/ABS에서는 MmSH사출 방식($57 \text{ kg}/\text{cm}^2$)이 일반 사출방식($50 \text{ kg}/\text{cm}^2$) 보다 높은 밀착력을 보였다. 에칭된 PC에서 역시 MmSH 사출방식이 $12 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 더 높은 값을 나타냈다. 앞에서 설명하였듯이 MmSH 방법으로 사출한 폴리머는 외관 결함이 없고, 표면이 매끄러우며 입자들의 변형이 최소화된다고 보고되어 있으며⁷⁾ 이렇게 에칭할 경우 제거된 부타디엔(butadiene)의 형상이 둥글고 균일하여 표면의 anchoring 효과가 커지게 된다. 따라서 도금 시 도금층의 밀착력이 증가하게 된 것으로 생각된다.

플라즈마 처리 시 MmSH 방식으로 사출된 PC/ABS의 밀착력은 $67 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 로 처리하지 않은 MmSH 시편의 $57 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 에 비해 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 높았다. 마찬가지로 PC의 경우에서도 plasma 처리된 MmSH 시편이 $55 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로 에칭에 비하여 $15 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 더 높은 밀착력을 보였다.

플라즈마의 경우 표면에서 유기, 무기 원자들과 반응하지 않고 물리적인 충돌과 에너지 교환 효과

만으로 표면을 처리하게 되는데, 이를 폴리머 표면에 적용하면 표면의 수소를 떼어내고 radical을 표면층과 반응하게 하여 교차결합과 분자사슬의 절단을 부여함으로써 표면의 약한 경계층은 제거되고 교차결합만이 남게 된다⁵⁾. 따라서 반응에 활성화를 부여하여 도금층의 직접적인 접촉을 돕고, 소지와 미세접촉면을 형성하게 되어 최종적으로 coating 되는 재료와의 밀착력을 증대시키게 된다. 이러한 이유로 플라즈마를 이용하여 세정을 하였을 경우, 화학적 에칭을 하는 경우에 비해 높은 밀착력을 갖게 되는 것으로 생각된다.

3.3 광택도

표 6에 Nippon Denshoku사의 Gloss Meter (VGS-300A)를 사용하여 광택도를 측정된 결과를 나타내었다. MmSH 사출 시편을 에칭하여 도금한 경우, PC/ABS($1147/20^\circ$)가 PC($101/20^\circ$)보다 약 10배 정도 높은 광택도가 나왔음을 알 수 있었다. PC의 경우 강염기성 에칭액을 사용하기 때문에 에칭 후 표면의 형상 변화가 크고, 변형된 PC 표면이 빛에 대해 난반사를 일으키게 되어 상대적으로 낮은 광택도를 가지게 된 것이다⁵⁾. 또한 PC/ABS와 PC에서 모두 MmSH 사출을 한 시편이 일반 사출한 시편에 비해 1.3배 이상의 우수한 광택도를 보였는데, 이것은 MmSH 사출 시 일반 사출 보다 금형이 고온으로 유지됨으로써 금형의 표면전사가 충실하게 되어⁷⁾ 표면이 매끄럽고 광택 또한 우수한 것으로 판단된다.

Table 6. Gloss of PC and PC/ABS surface by Electroless plating

Material	Process	Pretreatment	Incidence angle		
			20°	60°	75°
PC/ABS	Conventional	Etch	718	533	234
		Plasma	807	553	243
	MmSH	Etch	1147	673	247
		Plasma	1104	659	258
PC	Conventional	Etch	75	119	104
		Plasma	79	140	132
	MmSH	Etch	101	176	130

플라즈마 전처리 시 원자 단위의 표면세정이 이루어져 다음 공정에 대해 원활한 반응을 유도하여 대체적으로 플라즈마 처리를 하였을 경우의 광택도가 예칭만 하였을 경우보다 높았다.

4. 결 론

무전해 은 도금 시, PC/ABS의 밀착력이 PC보다 10 kg/cm^2 이상 높았다. 이는 ABS의 부타디엔 성질에 의한 PC/ABS 표면의 anchoring 효과 때문이다. 광택도 또한 20° 를 기준으로 PC/ABS가 PC에 비해 10배 이상 높게 나타났다.

시편의 사출법에 따른 특성을 비교하였을 경우, 일반사출방식 보다 MmSH 사출방식에서의 도금두께와 밀착력이 각각 $0.1 \mu\text{m}$, $5\sim 12 \text{ kg/cm}^2$ 더 높았고, 광택도 또한 입사각 20° 를 기준으로 1.5배 이상 크게 나타났다. 이는 MmSH 방법으로 사출한 폴리머를 예칭할 경우, 제거된 부타디엔(butadiene)의 형상이 둥글고 균일하여 표면의 anchoring 효과가 커지게 되기 때문이다. 이와 같은 결과로 일반사출보다 MmSH 사출방식으로 제조된 수지에서의 도금 특성이 더 우수함을 알 수 있었다.

MmSH 사출법에 의해 제조된 PC/ABS와 PC를 plasma 처리하였을 때, 밀착력은 plasma 처리한 수지에서 10 kg/cm^2 이상 높았으며, 입사각 20° 에서의 광택도는 거의 비슷하였다. 이러한 결과로 인해 plasma 처리를 하였을 경우가 처리하지 않았을 경

우보다 더 좋은 도금특성을 나타냄을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 산업자원부 한국산업기술평가원 지정 순천향대학교 차세대BIT무선부품지역혁신센터 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. G. H. Choi, Review of the Polycarbonate, J. Kor. Oph. Opt. Soc., 9(2) (2004) 323-322.
2. H. I. Lee, J. S. Lee, Properties and Applications of Polycarbonate, Poly Sci. and Tech., 4(6) (1993) 423-431.
3. S. S. Lee, J. Y. Jho, Structure, Properties and Applications of Polycarbonate, Poly. Sci. and Tech., 4(6) (1993) 432-438.
4. C. K. Kim, Polycarbonate Blends and Their Applications, Poly. Sci. and Tech., 4(6) (1993) 439-443.
5. T. H. Song, Plasma Treatment for Surface Modification and Electroless Ni Plating on Polycarbonate, 순천향대학교 석사학위논문 (2004).
6. C. R. Ryu, T. H. Song, J. K. Lee, Silver Plating on ABS Plastics for Electronic Parts, The Korean Academic Industrial Society, pp.103-106 (2004).
7. <http://www.mmsh.co.kr/>