



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

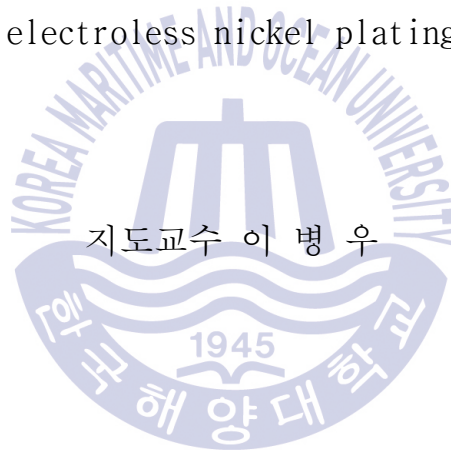
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

실리콘 고무 및 EPDM 고무 상의  
전도성 무전해 니켈 도금층 비교

Comparison of silicone rubber and EPDM rubber by conductive  
electroless nickel plating



지도교수 이 병 우

2017년 2월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

양 준 석

본 논문을 양준석의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 문 경 만 (인)


위원 김 윤 해 (인)

위원 이 병 우 (인)

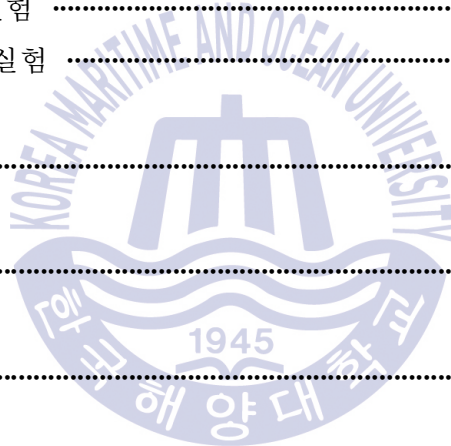
2016년 12월 9일

한국해양대학교 대학원

# 목 차

|  |      |
|--|------|
| List of Tables .....   | iv   |
| List of Figures .....  | v    |
| Abstract .....   | viii |
|  |      |
| 1. 서 론 .....   | 1    |
| 2. 이론적 배경 .....  | 3    |
| 2.1 무전해 니켈 도금 .....  | 3    |
| 2.1.1 환원제 작용 이론 .....  | 8    |
| 2.1.2 석출에 영향을 미치는 인자 .....   | 12   |
| 2.1.2.1 pH .....   | 12   |
| 2.1.2.2 니켈 농도와 차아인산 농도 .....   | 13   |
| 2.1.2.3 온도 .....   | 13   |
| 2.1.2.4 첨가제 .....  | 13   |
| 2.2 전자파 차폐 이론 .....  | 13   |
| 3. 실험 방법 .....   | 16   |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| 3.1 재료 .....            | 16        |
| 3.2 전처리 .....           | 16        |
| 3.3 무전해 Ni 도금 .....     | 18        |
| 3.4 물성 분석 .....         | 18        |
| <b>4. 결과 및 고찰 .....</b> | <b>19</b> |
| 4.1 결정상 분석 .....        | 19        |
| 4.2 표면 및 단면 분석 .....    | 25        |
| 4.3 부착력 실험 .....        | 37        |
| 4.4 전기전도도 실험 .....      | 44        |
| 4.5 전자파 차폐 실험 .....     | 47        |
| <b>5. 결 론 .....</b>     | <b>50</b> |
| 감사의 글 .....             | 52        |
| 참고문헌 .....              | 53        |



## List of Tables

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| <b>Table 1</b> | Characteristics of electroless Ni plating and electroplating of Ni   | 6  |
| <b>Table 2</b> | Comparison of electroplating and electroless plating   | 7  |
| <b>Table 3</b> | Composition and operating conditions of a typical borohydride reduced electroless nickel solution  | 9  |
| <b>Table 4</b> | Pretreatment process for electroless Ni Plating  | 17 |
| <b>Table 5</b> | Sheet resistivity values of electroless nickel plated Si rubbers prepared under different pH conditions at 70°C  | 45 |
| <b>Table 6</b> | Sheet resistivity values of electroless nickel plated Si rubbers prepared under different temperature at pH 7  | 45 |
| <b>Table 7</b> | Sheet resistivity values of electroless nickel plated EPDM rubbers prepared under different pH conditions at 70°C  | 46 |
| <b>Table 8</b> | Sheet resistivity values of electroless nickel plated EPDM rubbers prepared under different temperature at pH 7  | 46 |
| <b>Table 9</b> | The comparison of electromagnetic interference shield effectiveness (dB) values between different MCT systems adopting the Ni-plated EPDM and Si rubber sheet prepared at 70°C under pH 7 and a commercial conductive rubber sheet | 49 |

## List of Figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Fig. 1</b> Schematic of difference of electroplating and electroless plating. ·   | 5  |
| <b>Fig. 2</b> Corrosion mechanism with pin holes in plated Ni on Fe. ....  | 5  |
| <b>Fig. 3</b> Rate of deposition from acid bath under different pH. ....   | 13 |
| <b>Fig. 4</b> The structure of the electron wave. ....   | 14 |
| <b>Fig. 5</b> XRD patterns of Ni-plated Si rubbers obtained from pH 5 to 8 at 70°C. ....   | 20 |
| <b>Fig. 6</b> XRD patterns of Ni-plated Si rubbers obtained from 60°C to 90°C at pH 7. ....  | 21 |
| <b>Fig. 7</b> XRD patterns of Ni-plated EPDM rubbers obtained from pH 5 to 10 at 70°C. ....  | 22 |
| <b>Fig. 8</b> XRD patterns of Ni-plated EPDM rubbers obtained from 50°C to 90°C at pH 7. ....  | 23 |
| <b>Fig. 9</b> XRD patterns of Ni-plated EPDM rubbers obtained from 50°C to 90°C at pH 8. ....  | 24 |
| <b>Fig. 10</b> SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X150) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... | 26 |
| <b>Fig. 11</b> SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X300) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... | 27 |
| <b>Fig. 12</b> SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X5k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. ....  | 28 |

**Fig. 13** SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X10k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 29

**Fig. 14** Optical microscope surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different processing temperatures under pH 7 : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 30

**Fig. 15** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X150) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 31

**Fig. 16** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X300) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 32

**Fig. 17** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X5k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 33

**Fig. 18** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X10k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 34

**Fig. 19** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : 15k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 35

**Fig. 20** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X20k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C. .... 36

**Fig. 21** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different pH values at same reaction temperature of 70°C (before 150% tensile strain). .... 38



**Fig. 22** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under same pH of 7(before 150% tensile starin).  
..... 39

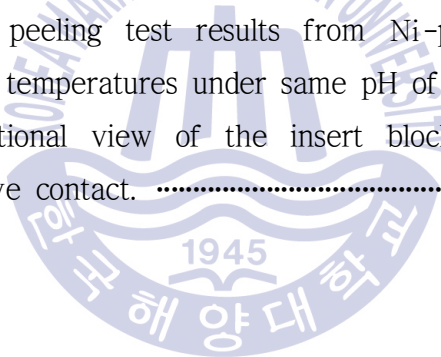
**Fig. 23** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different pH values at same reaction temperature of 70°C(after 150% tensile strain). ..... 40

**Fig. 24** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under same pH of 7(after 150% tensile starin).  
..... 41

**Fig. 25** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated EPDM rubbers prepared at different pH values at same reaction temperature of 70°C. · 42

**Fig. 26** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under same pH of 7. .... 43

**Fig. 27** A cross-sectional view of the insert block of a MCT system showing the conductive contact. .... 47



# 실리콘 고무 및 EPDM 고무 상의 전도성 무전해 니켈 도금층 비교

Jun Seok Yang

Department of Materials Engineering  
Graduate School of  
Korea Maritime and Ocean University

## Abstract

In this study, electroless Ni-plating on both the EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber and silicone rubber sheets for shielding electromagnetic interference of multi cable transit (MCT) systems was investigated. pH and temperature which have an effect on bath in electroless Ni-plating had set for processing parameters. The Ni-films obtained this study were analyzed by XRD, SEM, adhesion test and 4-point probe (sheet resistance) test.

The experimental results for the plating showed that there was no significant differences of the properties between the plated EPDM and silicone rubbers except the electric conductivity. It was shown that Ni-coatings having higher crystallinities were obtained on both the EPDM and silicone rubber sheets under pH 7 and 8 at 60~70°C. The Ni-plated rubber sheets prepared at pH 7 at 70°C had an enhanced adhesion and

optimum surface morphologies having a small number of cracks and pit/pinholes. But the sheets showed the slightly different electric conductivity results. For the Ni-plated silicone rubber, the highest electric conductivity value was achieved under pH 5, 70°C, while, for the EPDM rubber, the highest electric conductivity value was obtained under pH 7, 70°C. The highest electromagnetic interference shielding was achieved for the Ni-plated rubber sheets prepared at pH 7 at 70°C in both cases EPDM and silicone rubbers.



## 제 1 장 서 론

전자 기술의 발달로 인하여 각 사무실은 물론 가정에까지 각종 편리한 기능의 전자기기가 공급되어 편리함을 제공하고 있다. 그러나 전자기기의 전자부품에서 고주파의 전자파가 발생하는데, 이는 주변기기의 오작동과 함께 이상출산, 발암 등 인체의 면역기능 및 생식기능에도 심각한 영향을 미치고 있다. 따라서 전자파에 대한 관심이 높아짐에 따라 이에 대처하기 위하여 전자파 차폐에 관한 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup>

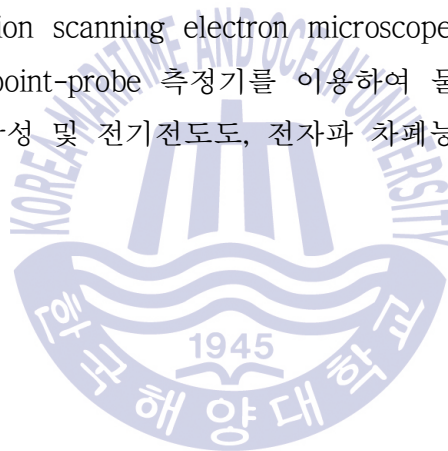
그러나 고무 등 플라스틱 소재들은 유연성 및 신축성은 높으나 대부분이 부도체로 그 자체로는 전기전도성을 갖기 힘들어, 고무소재의 유연성을 유지하면서 전도성을 동시에 부여할 수 있게 하기 위해 표면처리에 의한 전도성부여 방식을 사용하고 있다.<sup>4-7)</sup> 표면처리에 의한 박막 형성 방법 중, 전기도금은 비교적 균일하게 도금이 어렵고 공극에 의한 국부부식의 위험성 때문에 무전해 도금법(electroless plating)이 널리 사용되고 있다.<sup>8-10)</sup>

무전해 도금은 전기도금과는 달리 전기를 사용하지 않고 환원제에 의해서 화학적으로 금속을 석출시키는 도금법이다. 무전해 도금으로 가장 널리 사용되는 금속은 Ni, Ag 및 Cu이고, 환원제로는 아인산 나트륨, 차아황산 나트륨, 무수아황산 나트륨, 영화히드라진, 포르말린, 수소화붕소 나트륨 등이 있다. 이 중에서 가장 많이 연구되어 실용화된 것으로 대표적인 것은 차아인산 나트륨을 환원제로 사용하는 방법이 널리 알려져 있다.<sup>11)</sup>

최근에는 무전해 도금을 이용하여 도전성을 부여한 유연성 소재의 중요한 응용 분야로 전선투과 격벽-시스템인 MCT(multi cable transit)의 인서트 블록(insert block)용 전자파 차폐체의 연구가 활발하다. 각종 플랜트에서 사용되는 MCT는 벽과 벽 사이에 설치되어 각종 전선케이블을 고정시키기 위한 장치로

유연성 고무소재로 구성되어 있다. 원자력 발전소와 같이 안전성을 최우선으로 하는 플랜트구조물에서는 기본적인 방수, 난연, 방폭 성능 및 전자파 차단능을 갖춘 MCT의 사용이 필수적이다.

이에 본 연구에서는 내열성 및 화학적 안정성이 좋아 MCT의 인서트 블록에 사용되는 유연성 silicone고무와 EPDM(ethylene proplene diene monomer)고무소재의 플라스틱 표면에 Ni 무전해도금 법을 통하여 도전성을 부여하여 전자파 차폐용 소재를 실험하고 비교하였다. pH와 온도는 욕의 안정성 및 석출속도에 큰 영향을 미치기 때문에 pH와 온도를 변수로 삼아 다양한 조건을 적용하였다. X선 회절 분석기(X-ray diffraction spectroscopy, XRD), 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM), 스카치테이프(scotch-tape) 및 4-point-probe 측정기를 이용하여 물성을 분석하였고, 이에 결정성, 미세구조, 부착성 및 전기전도도, 전자파 차폐능이 우수한 Ni 도금층을 얻을 수 있었다.



## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 무전해 니켈 도금

도금이란 금속의 표면이나 비금속 표면에 다른 금속을 사용하여 피막을 입히는 방법이다. 종류에서는 용액 속에서 이루어지는 습식법과 진공 중에서 행하는 건식법이 있다. 그리고 습식법에는 전기 화학적인 방법으로 직류전원에 의해서 피막을 입히는 전기도금과 표면에 흡착되어 피막을 형성하는 무전해 도금 등이 있다. 그리고 건식법에는 진공증착, 음극 스퍼터링(sputtering) 등이 있다.

이 중, 습식법의 무전해 도금은 전기도금과는 달리 전기를 사용하지 않고 차아인산염, 수소화 붕소 나트륨 등의 환원제에 의해서 화학적으로 금속을 석출시키는 도금법이다. 무전해 도금으로 가장 널리 이용되고 있는 것은 Cu, Ni 및 Ag도금이고 특히 Ni도금이 무전해 도금으로 가장 많이 개발되고 현장에 이용되고 있다.<sup>12)</sup>

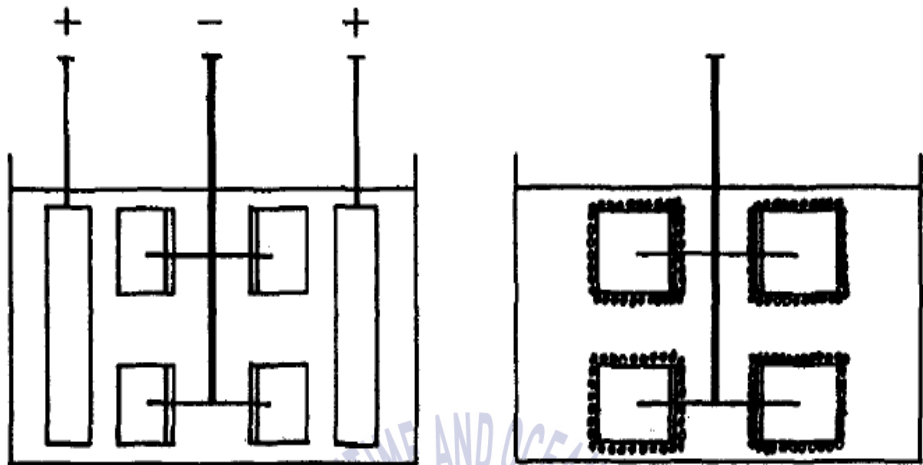
무전해 도금은 1845년 Wurtz에 의해 차아인산염으로 니켈용액이 금속니켈로 환원되는 것이 처음 발견된 이래 Breteau, peal & Fredrici, Scholder & Heckel 등에 의해 이 반응이 연구되어 왔다. 이들 대부분의 반응이 자연적인 화학적 환원반응으로 검은분말이 생성되었으나 Breteau는 가끔 니켈광택면이 얻어지는 것을 발견하였다. 1916년 Roux는 가온된 암모니아성 니켈구연산-차아인산 나트륨으로부터 고체표면에 니켈을 도금하는 특허를 얻었다. 이것은 욕 내의 용액이 연속적으로 분해되어 용기의 벽뿐만 아니라 그 용액에 잠겨진 모든 물체에 도금이 되었다. Brenner와 Riddel은 Ni-W 합금의 튜브의 내부 도금방법 개발을 계기로 하여 차아인산염의 특수 환원성을 이용한 도금공정을 1950년에 특허로 발표하였다. 이것이 무전해 니켈도금의 시초가 되었다. Brenner의 경우와는 달

리 촉매에 의해서 도금반응이 조절되므로 도금은 단지 욕 내에서도 활성화된 표면에서만 일어나게 된다는 것이다. 이러한 화학적 도금방법이 발표된 초기에는 이 방법이 별로 적용성이 없었으나 많은 관련기술의 개발로 인하여 이 도금공정이 개발되어 이용되어 오고 있다.<sup>13)</sup>

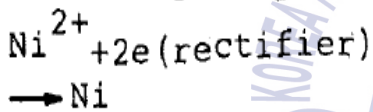
Ni은 그 화학적 성질과 기계적 성질이 우수하지만 높은 단가로 인하여 Fe 및 Cu 표면에 피복하여 사용되어지고 있다. 그러나 금속 Ni은 용융온도가 높아 용융금속 중에 도금하는 것이 어려우므로 전해작용에 의한 도금을 널리 사용하고 있다. Fig. 1은 전기도금과 무전해 도금의 원리를 비교한 것으로 전기도금은 전기화학적으로 용액 중에 존재하는 금속이온을 음극에 환원시키는 반면에 무전해 도금은 환원제를 이용하여 금속이온을 환원시키는 차이점이 있다. 니켈 전기도금의 경우 양극으로 향하는 음극의 부분에는 전류가 많이 통하여 두꺼운 피막이 얻어지지만 양극으로 향하지 않은 부분에는 얇은 피막이 얻어진다. 그러나 무전해 도금의 경우에는 형상에 관계없이 균일한 도금층을 얻을 수 있다.

또 전기도금에서는 도금한 표면에 pin hole이 생기기 쉽다. pin hole이 존재하면 그 부분은 직접적으로 물 혹은 부식성 분위기와 접촉하여 침식이 일어나기 쉽다. Fig. 2는 철판에 Ni도금을 했을 경우 부식의 진행을 나타낸 것으로 Ni은 Fe보다 noble한 금속이므로 pin hole이 생길 경우 전기화학적으로 Fe의 부식을 촉진시킨다. 따라서 소지보다 noble한 금속을 도금할 경우 pin hole의 생성이 부식에 큰 영향을 미치므로 pin hole의 생성을 방지해야한다. 그러나 무전해 도금의 경우에는 Ni-P의 비정질(amorphous)로 인하여 pin hole의 생성을 방지하여 내식성을 향상시킬 수 있다. 전기도금과 무전해 도금의 특성과 장단점을 비교하여 Table 1, 2에 나타내었다.

이와 같이 무전해 도금이 전기도금에 비해 우수한 점을 많이 가지고 있지만 시약조성 및 조건들이 까다로워 주의가 필요하다.



Electrolytic plating



Electroless plating

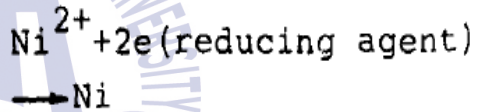


Fig. 1 Schematic of difference of electroplating and electroless plating.

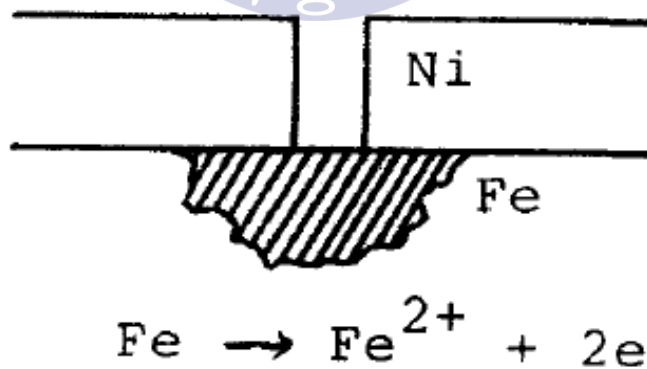


Fig. 2 Corrosion mechanism with pin holes in plated Ni on Fe.



**Table 1** Characteristics of electroless Ni plating and electroplating of Ni

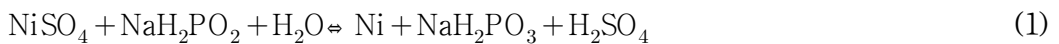
|     | 무전해 도금               | 전기 니켈 도금                      |
|-----|----------------------|-------------------------------|
| 성 분 | Ni 90-92%<br>P 8-10% | Ni 99.5% 이상                   |
| 조 직 | 비결정성                 | 미세결정                          |
| 용 점 | 890°C                | 1,450°C                       |
| 비 중 | 7.9                  | 7.7                           |
| 연신율 | 3-6%                 | 보통도금 : 10-30%<br>광택도금 : 5-15% |
| 응 력 | 압축응력                 | 인장응력                          |

**Table 2** Comparison of electroplating and electroless plating

| 전 기 도 금   |  | 무 전 해 도 금  |  |
|---|--|--|--|
| 장 점   | 단 점  | 장 점  | 단 점  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 액의 보충만으로 계속 사용 가능.</li> <li>○ 무전해 도금에 비해 원가 절감.</li> <li>○ 액의 제어가 쉽다.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 균일한 도금이 어렵다.</li> <li>○ 전극전위가 많이 차이나는 경우에는 도금이 잘 되지 않는다.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 형상에 관계없이 균일한 도금층을 얻을 수 있다.</li> <li>○ pin hole이 적어 내식성이 우수.</li> <li>○ 비금속(plastic, 유리 등)에도 도금 가능.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 전기도금에 비해 원가가 높다.</li> <li>○ 시약의 재생 및 연속도금이 어렵다.</li> <li>○ 액의 제어가 어렵다.</li> </ul> |

### 2.1.1 환원제 작용 이론

무전해 니켈도금의 환원제로는 차아인산 나트륨, 차아황산 나트륨, 무수아황산 나트륨, 영화히드라진, 포르말린, 수소화붕소 나트륨 등이 있다. 이 중에서 가장 많이 연구되어 실용화된 것으로 대표적인 것은 차아인산 나트륨을 환원제로 사용하는 방법이 널리 알려져 있다. 차아인산 나트륨을 환원제로 사용하는 니켈도금의 이론적인 반응식은 아래 식 (1), (2), (3)에 나열하였다.



위의 식 (1)과 식 (2)을 더하면 아래의 식 (3)과 같다.



수소화붕소 나트륨을 환원제로 하는 니켈도금은 저온에서의 석출이 차아인산 나트륨보다 우수하다. Table 3은 수소화붕소 나트륨을 환원제로 하는 니켈도금의 일반적인 욕 조성을 나타내었다.

**Table 3** Composition and operating conditions of a typical borohydride reduced electroless nickel solution

|                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| Nickel chloride      | 20 g/l                       |
| Sodium borohydride   | 0.4 g/l                      |
| Sodium hydroxide     | 90 g/l                       |
| Ethylenediamine, 98% | 90 g/l                       |
| Thallium sulfate     | 40 mg/l                      |
| pH                   | 14                           |
| Temperature          | 95°C                         |
| Plating rate         | 15-20 $\mu\text{m}/\text{h}$ |

특히  $\text{NaBH}_4$ 는 산화속도가 차아인산보다 크며 산성용액에서는 반응속도가 커서 자연분해를 일으키기 쉬우므로 사용하지 않는다. 알카리 용액에서 일어나는 양극 반응은 다음 (4) ~ (16) 식과 같다.



우선 촉매 표면에서 borohydride 이온이 탈수소 하는 반응이 일어난다.

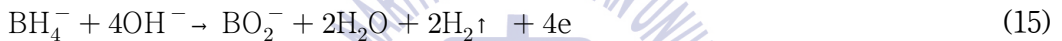




또 이 반응에서 수소이온이 서로 결합해서 수소가스를 형성하는 반응과 수소이온이  $\text{OH}^-$  이온과 결합해서 물과 여분의 전자를 형성하는 다음 (13), (14) 반응이 가능하다.



따라서, 전반적인 양극 반응은 아래 (15), (16) 식과 같이 표시 된다.



음극 반응은 다음 (17) ~ (25) 식과 같다.

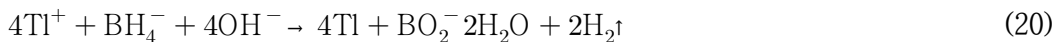
니켈이나 탈륨과 같은 안정제는 직접적인 환원에 의해 석출된다.



니켈이 석출되는 전체반응은



안정제인 탈륨의 석출반응은



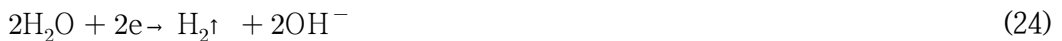
B의 석출도 비슷하며  $\text{BO}_2^-$  이온의 환원에 의해 비정질 B가 석출된다.



전체 반응은



금속표면에서 물의 환원은 알카리 분위기에서 일어날 수 있다.



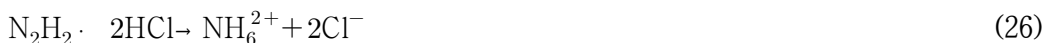
또 반응식 (25)는 욱의 자연분해로



$\text{BH}_4^-$  이온이 용액 중에서 금속을 환원시키지 않아도 자체로 산화하여 환원력을 상실하는 반응으로 무전해 도금의 효율을 떨어뜨리는 주원인이 되며 산성 용액에서  $\text{BH}_4^-$  이온의 가수분해 반응과 비슷하다.

위의 반응에서 생성된 니켈 도금층은 Ni-B의 이원합금이며 비정질상태를 유지하다가 400°C에서 열처리하면 결정상의  $\text{Ni}_3\text{B}$ 가 생성되어 경도 및 내마모성이 우수하다.

히드라진을 환원제로 하는 니켈도금은 차아인산 나트륨이나 수소화붕소 나트륨보다는 환원력이 약하지만 이 방법에 의해 석출된 피막은 순도가 양호하며 2% 이하의 질소를 함유한다. 염화히드라진을 환원제로 사용하는 경우에도 pH가 10이하에서는 석출이 잘 일어나지 않는다. 염화히드라진에 의해 일어나는 환원반응은 아래의 식 (26), (27)과 같다.



위 반응식에 의해 생성된 피막은 암회색으로 경도는 400 Hv 전후이며 300°C 부근까지는 열처리에 의해 변화가 거의 없고 400°C를 넘으면 급격하게 저하한다.

## 2.1.2 석출에 영향을 미치는 인자

### 2.1.2.1 pH

$\text{H}_2\text{PO}_2^-$  이온의 산화는 pH에 크게 영향을 받는다.  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  이온은 pH가 3 이상 일 때 산화반응이 일어나면서 니켈을 환원시킨다. 또  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 의 산화속도와 니켈이온의 환원속도는 산성욕의 경우 용액의 불안정화가 일어날 때까지 pH가 증가함에 따라 증가한다. 아래의 Fig. 3은 산성욕에서 초기 pH를 변화시켰을 때 석출량의 변화를 나타낸 것으로 pH가 증가함에 따라 석출량은 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 무전해 니켈도금은 욕의 형태에 따라 pH가 3 ~ 4의 범위에서 일어나기 시작하며 최적 pH는 용액 내에 존재하는 음이온과 첨가제에 의존한다.

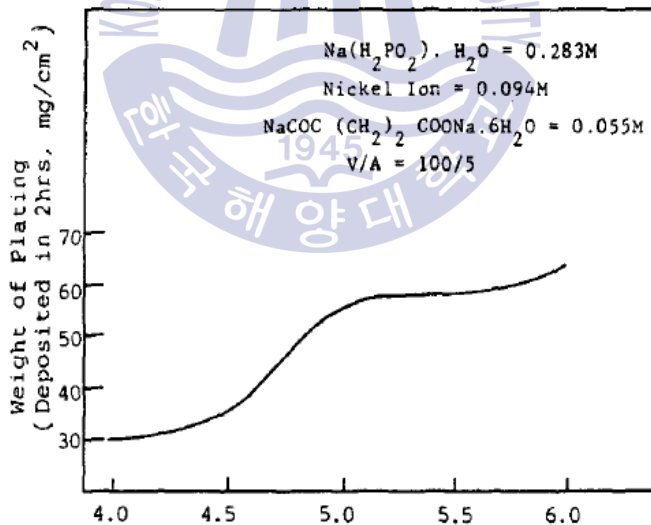


Fig. 3 Rate of deposition from acid bath under different pH.

### 2.1.2.2 니켈 농도와 차아인산 농도

낮은 차아인산 농도에서 pH 및 육조 성분의 농도 등 다른 변수를 고정하면 니켈의 석출속도는 산성육이나 알카리성육 모두 차아인산 농도에 비례한다. 그러나 차아인산 농도가 매우 증가하면 속도는 오히려 떨어진다. 그리고 낮은 니켈 농도에서 pH와 차아인산 농도를 일정하게 유지할 때 차아인산의 산화속도와 석출속도는 거의 니켈농도에 비례한다.

### 2.1.2.3 온도

온도는 무전해 니켈도금에서 pH와 함께 육의 안정성 및 석출속도에 크게 영향을 미치는 인자이다. 온도가 증가할 때마다 석출속도는 증가하며 액 온도가 너무 높으면 증발이 너무 심하여 도금액 조성이 변하게 되어 도금이 더 어렵다.

### 2.1.2.4 첨가제

무전해 니켈도금의 결점 중 하나는 전기도금에 비해 석출속도가 늦다는 점이다. 그러므로 석출 속도를 빨리하기 위하여 고온에서 작업해야 하지만 액의 불안정화로 인하여 첨가제가 필요하다. 액의 안정화를 위한 안정제, 석출속도를 위한 촉진제, pH 변화를 방지하기 위한 완충제 등이 있다.

## 2.2 전자파 차폐 이론

전자파(electric magnetic frequency wave, EMF)란 전자자기파의 줄임말로 명칭에서 보는 바와 같이 전기가 흐를 때 발생하는 전자기 에너지로써, 전압의 크기에 따른 전기파의 전류의 크기에 따른 자기파를 말하며, 전기의 흐름이 있는 곳은 어디든지 존재한다. Fig. 4는 전자파의 구조를 나타낸 그림이다.



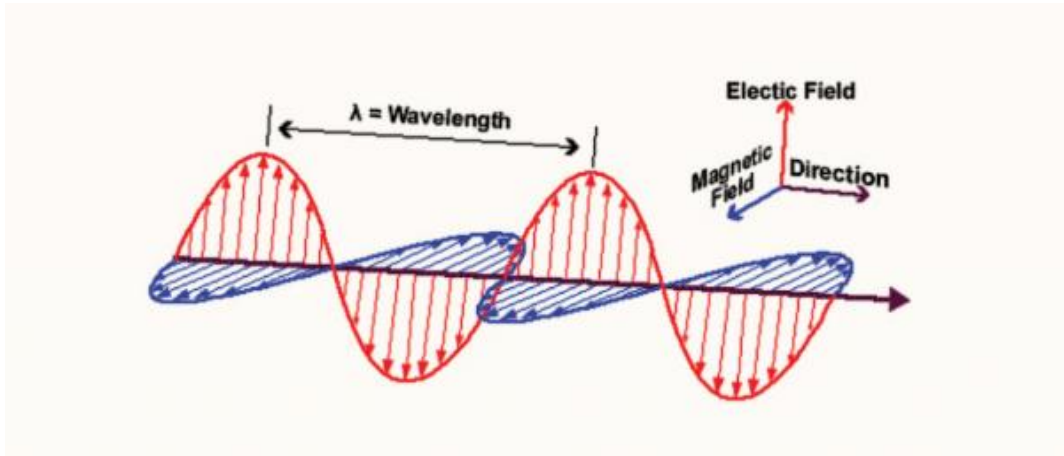


Fig. 4 The structure of the electron wave.

전계와 자계는 모두 전하에 의해 만들어지며, 전계는 음극 또는 양극을 가진 전하가 각각 다른 극의 전하에 힘을 미치면서 형성되며, 전하가 같은 극끼리는 서로 밀어내고 다른 극끼리는 끌어당김으로써 만들어지기 때문에, 전계는 전하가 많을수록(전압이 높을수록) 세어지고, 자계는 움직이는 전하가 그들의 움직임 때문에 다른 움직이는 전하에 가하는 힘을 말하며 움직이지 않는 전하에 의해서는 생성되지 않는다.

동일한 방향으로 움직이는 전하 군을 전류라 하고 움직이는 전하가 많을수록 더 큰 전류를 형성하며, 더 큰 전류는 더 강한 자계를 생성시킨다. 전계 세기의 단위는 meter 당 volt, 즉  $v/m$  이다. 전계의 세기가 클 때는 더 큰 단위로 meter당 kilo-volt( $Kv/m$ )로 사용한다. 자계의 세기를 나타내는 단위로는 gauss와 tesla가 있다. 가우스는 상당히 큰 단위여서 대개는 1G 의 1/1000인 mG를 많이 사용하며 테슬라 또한 10,000G 에 해당하는 매우 큰 단위이다. 1T의 1/1,000,000인  $1\mu T$ 도 많이 사용되는 단위으로써  $1\mu T$  는 10mG 와 같다. 또한 자계의 세기로 mA/m 란 단위도 많이 사용되는데 1mG 는 80mA 와 같다.

전자파 차폐(electromagnetic shield, SE)는 외부의 전자파를 실내나 시스템 내로 투과되지 않도록 임의의 재료에 의해 그 파를 흡수 혹은 반사시키는 개념이

다. 즉, 차폐효과는 물체 위에 입사된 전자파를 얼마나 많이 감소시키는 것인가로 정의된다. 이론적인 전자파 차폐효과는 차폐면에 의한 신호의 송·수신부의 구분과 차폐면에 수직으로 입사하는 전자파가 반사 또는 흡수되고, 투과하는 기구에 의해 결정된다. 입사전력  $P_i$ 에 대하여 재료를 통과해 수신되는 전력을  $P_t$ 라 하면 재료의 SE는 다음 (29)식과 같다.

$$SE(dB) = 10\log \frac{P_i}{P_t} \quad (29)$$

재료의 두께와 전기적 특성을 고려하여 계산하면 다음 (30), (31) 식과 같이 유도된다.

$$SE(dB) = 20\log \left[ e^{at} \frac{(1+K)}{4K} \left\{ 1 - \left( \frac{K-1}{K+1} \right)^2 e^{-2rt} \right\} \right] \quad (30)$$

$$= 20\log(e^{at}) + 20\log \left\{ \frac{(1+K)^2}{4K} \right\} + 20\log \left\{ 1 - \left( \frac{K-1}{K+1} \right)^2 e^{-2rt} \right\} \quad (31)$$

식 (5)와 (6)에서 K는 전자파 임피던스( $Z_w$ )와 차폐재료 임피던스( $Z_m$ )의 비, t는 재료의 두께, r은 전자파의 전파상수( $a+jB$ ), a는 전자파의 감소상수이다. 식 (6)에서 첫째 항을 흡수손실(absorption loss, A)이라 하고, 두 번째 항을 반사손실(reflection loss, R)이라 하며, 세 번째 항을 다중반사에 의한 보정항(multi-reflection correction, M)이라 한다. 따라서 전자파 차폐효과는 식 (32)에 나타낸 것처럼 입사는 전자파의 흡수와 반사, 그리고 매질의 경계면 사이에서의 다중반사의 합으로 이루어지고, 차폐하고자 하는 전자파의 특성에 따라 이들 각각의 손실을 활용하여 효과적으로 전자파를 차폐시킬 수 있음을 알 수 있다.

$$SE(dB) = A + R + M \quad (32)$$

즉, 전자기 에너지가 차폐재료에 도달하면 반사, 투과 및 흡수의 세 가지 형태로 전자파의 경로가 분산되고, 여기서 시스템 내부에 기준을 두면 반사 및 흡수를 합해서 차폐란 의미로 쓰인다.<sup>14-23)</sup>

## 제 3 장 실험 방법

### 3.1 재료

본 연구에 사용된 고무는 몰딩용 열경화형 SH0010U(KCCCo.) 실리콘고무, 내화성을 부여하기 위해  $\text{Al}(\text{OH})_3$  및  $\text{Mg}(\text{OH})_3$  등 세라믹 분말이 첨가된 MCT용 EPDM(ethylene propylene diene monomer)를 선정하였고, 고무는 가로, 세로 및 두께는 100x100x1 mm인 시트를 제작하여 사용하였다. 시약으로는 황산(sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 질산(nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ), 염화수소(hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ), 수산화나트륨(sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ ), 염화주석(tin(II) chloride,  $\text{SnCl}_2$ ), 염화팔라듐(chloride palladium,  $\text{PdCl}_2$ ), 염화니켈(nickel chloride,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 차아인산나트륨(sodium hypophosphite monohydrate,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 글리신(glycine,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ), 염화암모늄(ammonium chloride,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )을 사용하였다. 또한 모든 실험에는 증류수(distilled water)가 사용되었다.

### 3.2 전처리

본 실험에서는 Si, EPDM 두 고무 표면의 활성화를 위하여 동일한 전처리를 실행하였다. 70°C NaOH 용액(16g/L)에 4시간동안 담가 세정하였으며, 그 후 증류수로 세척하였다. 그 후  $\text{SnCl}_2$ (8g/L)/10% HCl 수용액에 30분간 담근 뒤 증류수로 세척하였다. 이 후  $\text{PdCl}_2$ (0.4g/L)/10% HCl 수용액에 30분간 담근 후 증류수로 세척하여 활성화 처리를 완료하였다. 이를 간략화 하여 Table에 나타내었다.

**Table 4** Pretreatment process for electroless Ni Plating

---

NaOH 용액(16g/L)에 70°C, 4시간



증류수로 세척



SnCl<sub>2</sub> (8g/L)/10% HCl 수용액에 30분



증류수로 세척



PdCl<sub>2</sub> (0.4g/L)10% HCl 수용액에 30분



증류수로 세척

---

### 3.3 무전해 Ni 도금

본 실험의 무전해 도금을 위해, 일반적인 Ni(P) - 욕(bath)을 제조하여 사용하였다. 여기에 NaOH로 pH를 5, 6, 7, 8, 9 및 10, 온도는 50°C 에서 90°C 까지 10°C 간격으로 조절하였으며, 도금 시간은 10분으로 고정하였다.

### 3.4 물성 분석

본 실험에서 합성된 도금 막의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD,  $K\alpha$ )를 사용하였으며, 무전해 Ni 도금층의 표면의 미세구조를 분석하기 위하여 광학현미경(optical microscope) 및 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하였다. 도금된 시편의 부착력을 측정하기 위해 peel-off test(ESQ-519-16)를 수행하였다. 스키타이프(scotch-tape, 3M-610)를 Ni 도금 된 전도성 고무 위에 부착한 후 체중을 고르게 가해 누른 후 제거하여 벗겨져 나온 형태를 관찰하였다. Ni 도금 된 전도성 고무의 전기적 특성을 알아보기 위하여 시편 표면에 4-단자 면저항 측정기(4-point-probe)를 사용하여 측정하였다.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 결정상 분석

Fig. 5 ~ 9에 XRD를 통해 얻은 Ni 무전해도금된 Si고무와 EPDM고무의 peak 그래프를 나타내었다. Ni peak의 강도로 Ni 결정상의 합성 정도를 알 수 있었다. Ni(111) 외에 다른 Ni peak은 관찰되지 않았으며, Si 그래프 상에는 Ni peak 외에 다른 peak은 관찰되지 않았으나, EPDM고무의 그래프에는 EPDM고무에 첨가된 세라믹 분말들의 peak으로 관찰되었다.

pH 7로 고정된 Si 그래프에서는 70°C에서 확실한 peak이 나타나었고, 60°C에서는 미약한 peak이 확인되었다. 70°C로 고정된 Si 그래프에서는 pH 7 및 8에서만 peak을 확인할 수 있었다.

반면, EPDM 고무에서는 pH 7로 고정되었을 때에는 50°C를 제외한 전반적인 온도에서, pH 8로 고정되었을 때에는 60 ~ 70°C에서 peak이 확인되었다. 70°C로 고정된 그래프에서는 pH 7 및 8에서 peak이 확인되었다.

XRD를 통한 결정성(crystallinity) 관점에서 볼 경우 Si 고무에서는 70°C, pH 7 및 8, EPDM고무에서는 60 및 70°C, pH 7, 8에서 가장 우수한 도금층을 얻을 수 있는 조건으로 여겨진다. 즉, EPDM고무가 Si고무에 비해 조금 더 넓은 조건에서 결정성이 좋은 도금층을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

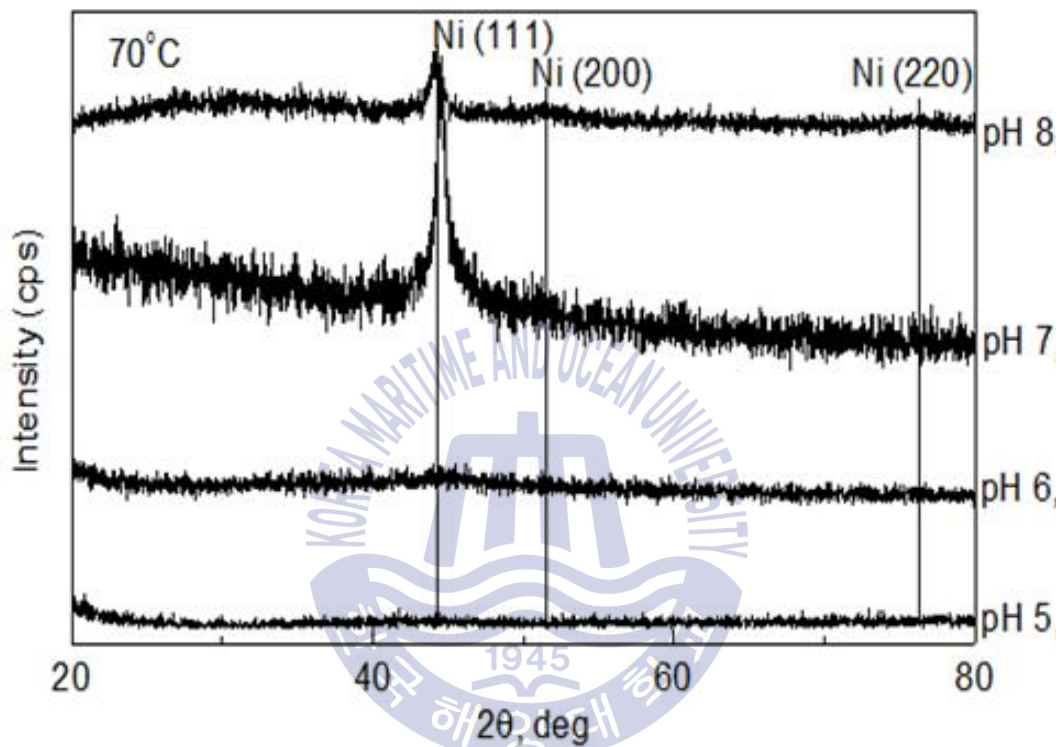


Fig. 5 XRD patterns of Ni-plated Si rubbers obtained from pH 5 to 8 at 70°C.

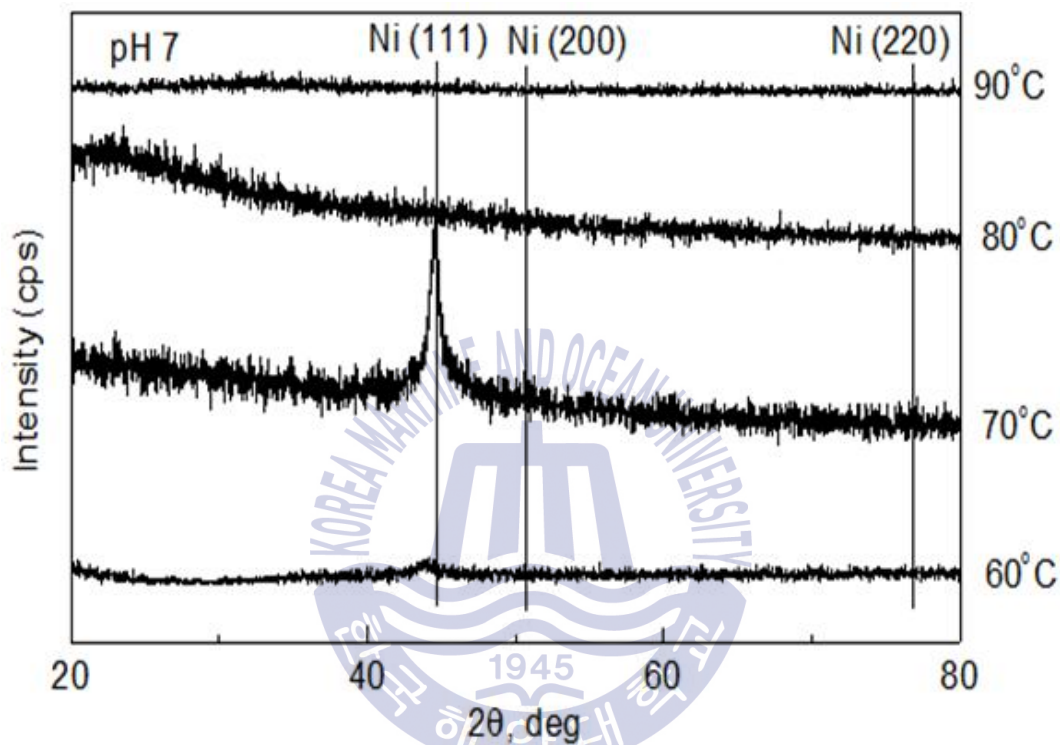


Fig. 6 XRD patterns of Ni-plated Si rubbers obtained from 60°C to 90°C at pH 7.



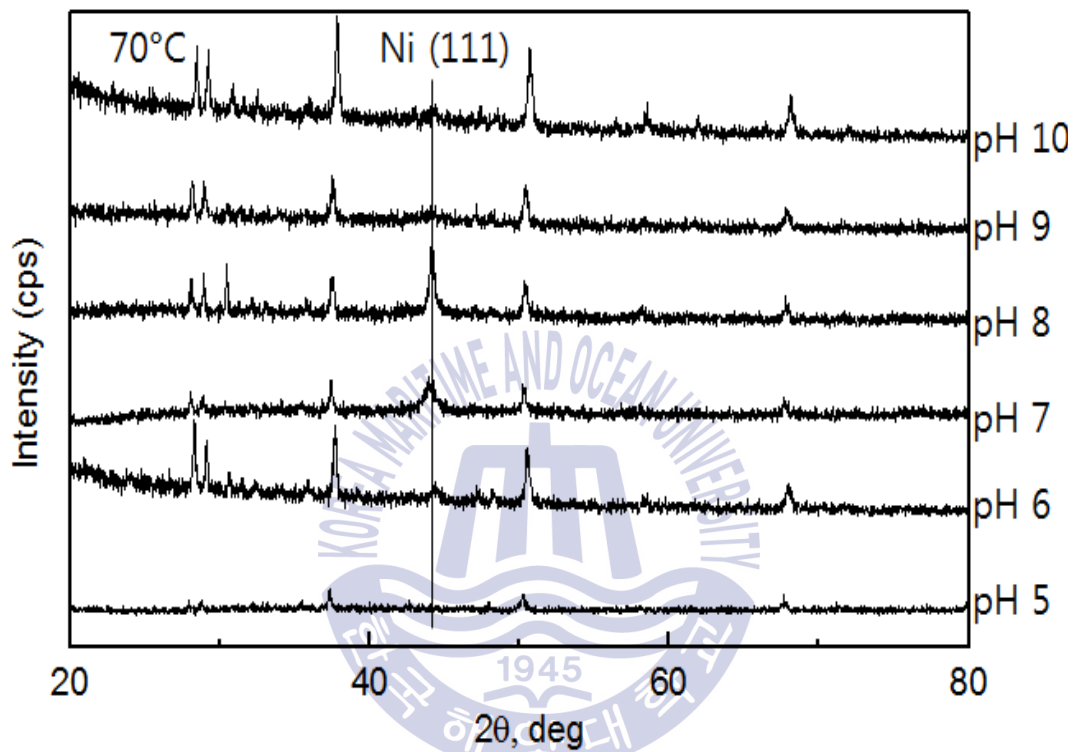


Fig. 7 XRD patterns of Ni-plated EPDM rubbers obtained from pH 5 to 10 at 70°C.

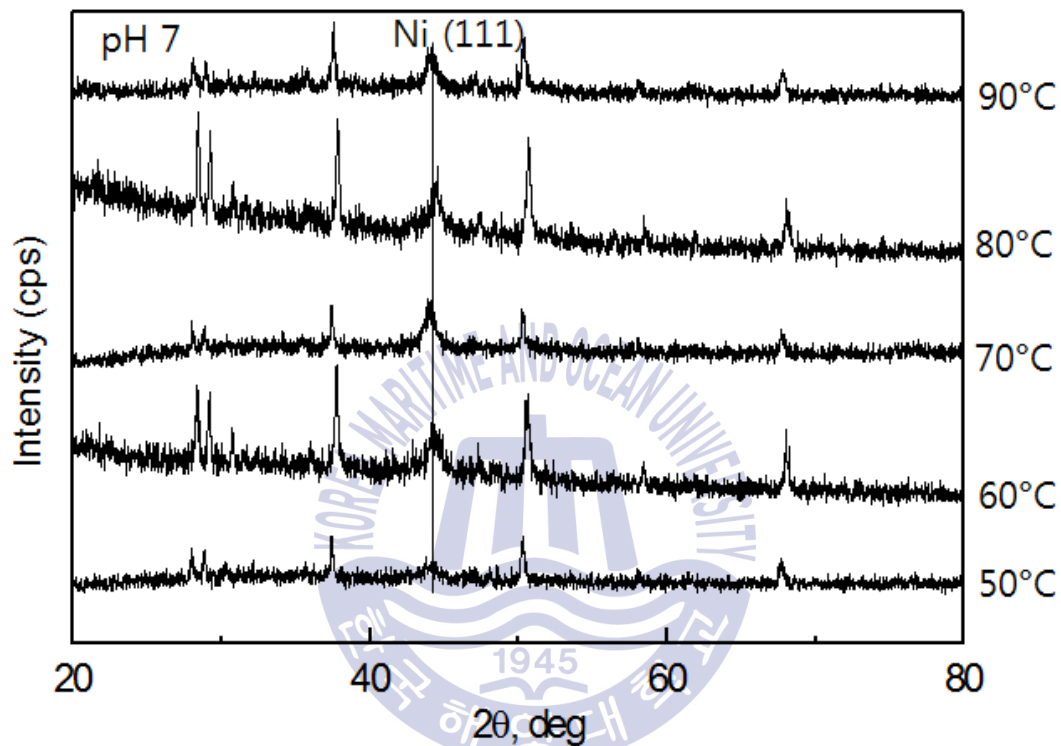


Fig. 8 XRD patterns of Ni-plated EPDM rubbers obtained from 50°C to 90°C at pH 7.

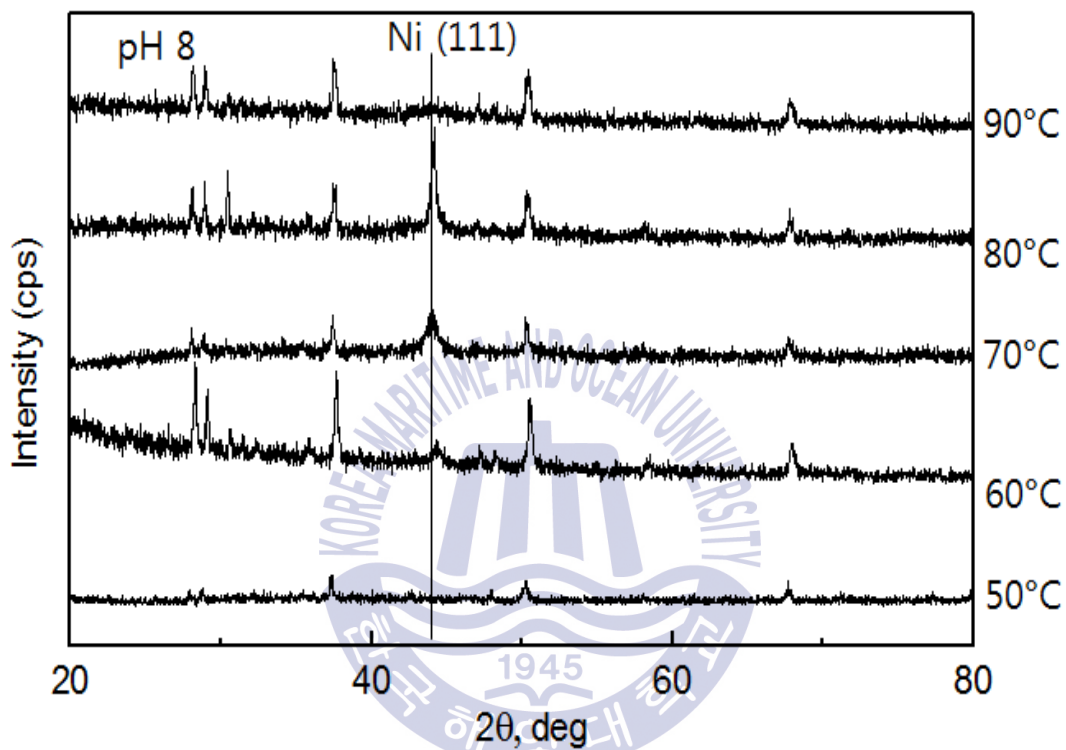


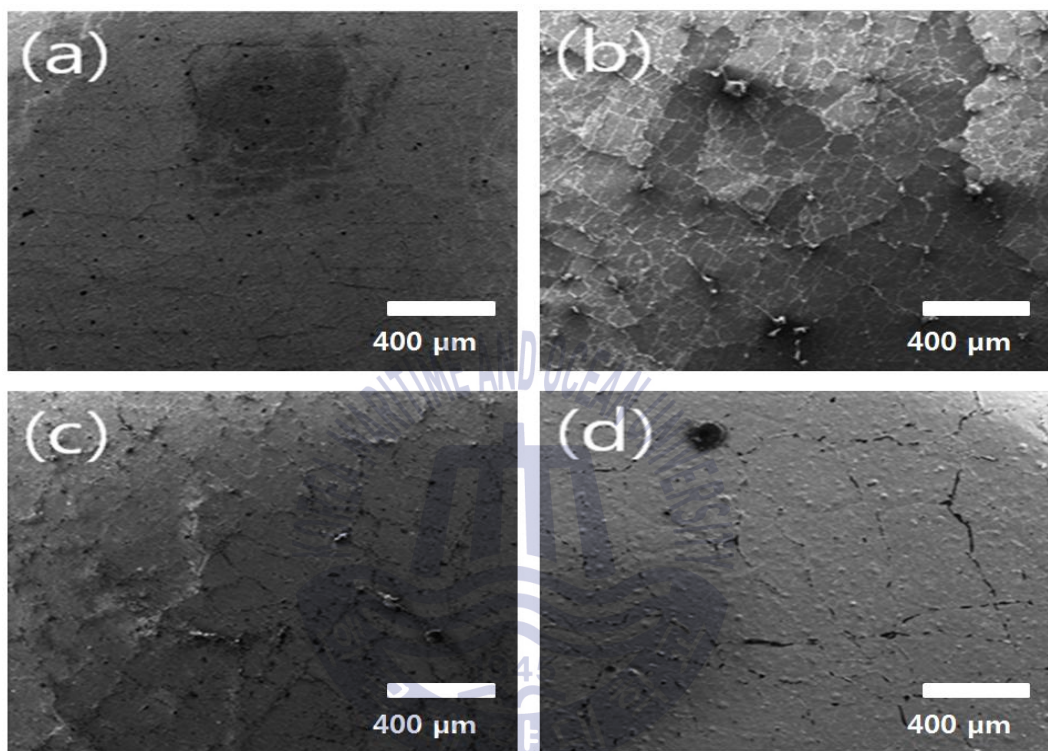
Fig. 9 XRD patterns of Ni-plated EPDM rubbers obtained from 50°C to 90°C at pH 8.

## 4.2 표면 및 단면 분석

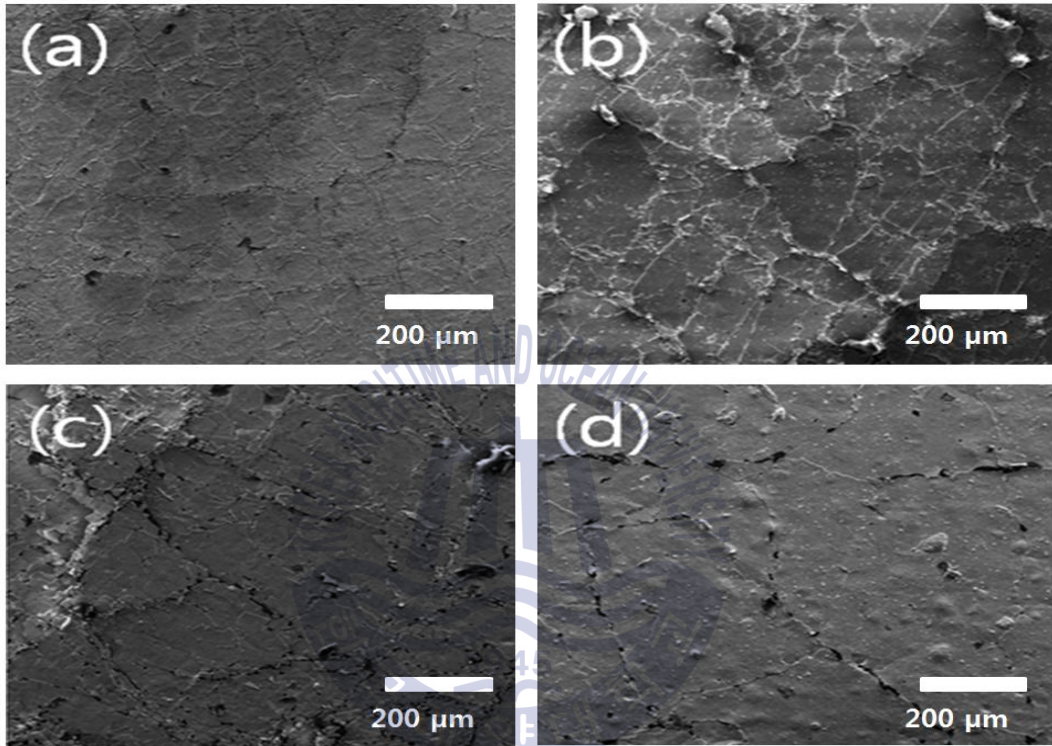
Si고무의 도금조건을 pH 7로 고정했을 때의 미세구조를 SEM으로 촬영한 사진을 Fig. 10 ~ 13에 나열하였다. 비교적 저배율인 Fig. 10 및 11를 보면 균열(crack)이나 박리 없이 박막을 잘 유지함을 알 수 있다. 특히 60°C, 80°C 및 90°C에 비해 70°C에서 얻은 도금층의 경우 떨어져 나간 균열들이 더 적게 보임을 확인하였다. 그리고 Fig. 12, 13의 경우, 중간 온도인 70°C, 80°C의 합성 조건에서는 핵형성 및 성장의 균형이 맞아 비교적 균질한 표면구조를 보이고 있으나, 온도가 낮거나 높은 60°C 및 90°C의 합성 조건에서는 저온에서의 높은 핵성장 속도, 고온에서의 높은 결정성장 속도 같은 상대적인 핵형성 및 성장의 균형이 맞지 않아 불균일한 미세구조를 보이는 것으로 여겨진다.

Fig. 14에는 pH 7, 여러 도금 온도(60°C, 70°C, 80°C, 90°C)에서 얻은 EPDM고무의 Ni 도금층을 광학현미경으로 관찰한 표면구조를 나타내었다. Si고무와 마찬가지로 균열 없이 도금막이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 70°C에서 얻은 60°C, 80°C 및 90°C에 비해 에서 얻은 박막의 경우 pits/pin holes이 많은 것을 관찰할 수 있다. 그리고 같은 조건의 SEM 사진을 Fig. 15 ~ 20에 나열하였다. Fig. 15, 16를 보면 70°C에 비해 60°C에서는 균열이 많고, 80°C, 90°C에서는 균열이 적은 대신 pits/pinholes이 많이 보이는 박막을 얻음을 확인하였다. 그리고 보다 고배율인 Fig. 17 ~ 20를 보면 Si고무와 마찬가지로 중간온도인 70°C, 80°C에서 균일한 크기의 미세구조를 확인하였다.

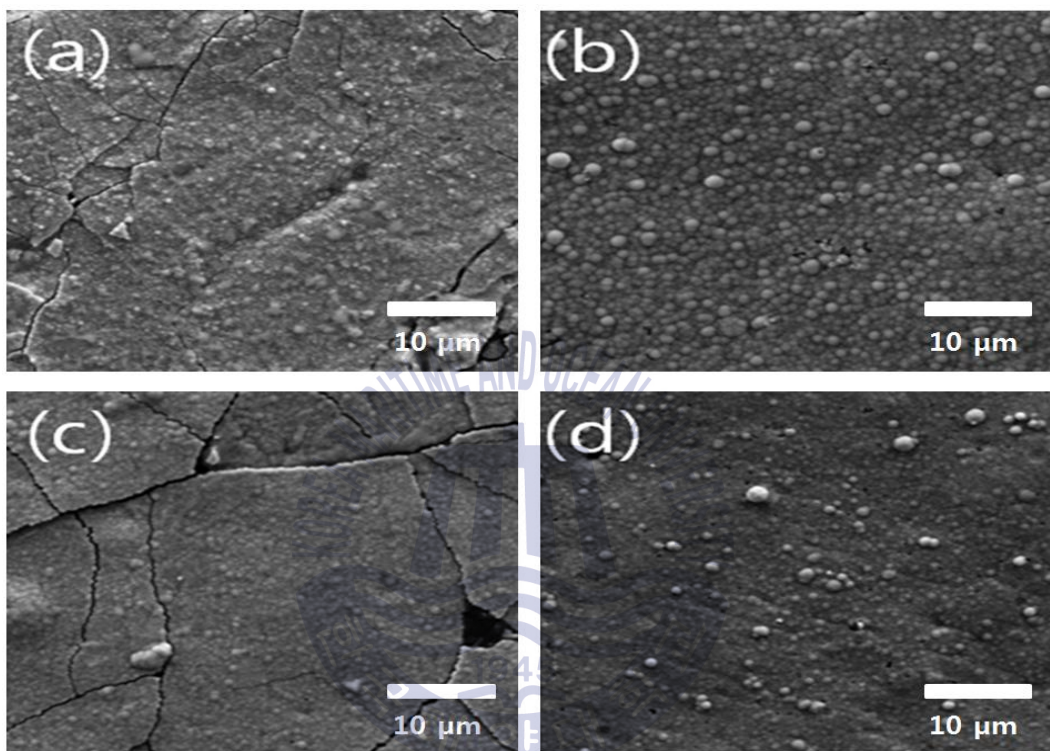
즉 SEM을 통해 Ni 무전해도금 된 Si고무 및 EPDM고무의 미세구조를 분석한 결과 Si 고무, EPDM고무 모두 pH7, 70°C에서 균열 및 박리가 적은 우수한 도금층을 얻음을 확인할 수 있었고, 중간온도인 70°C 및 80°C의 조건에서 핵형성 및 성장의 균형이 맞아 균일한 크기의 도금층을 얻는 것을 알 수 있었다.



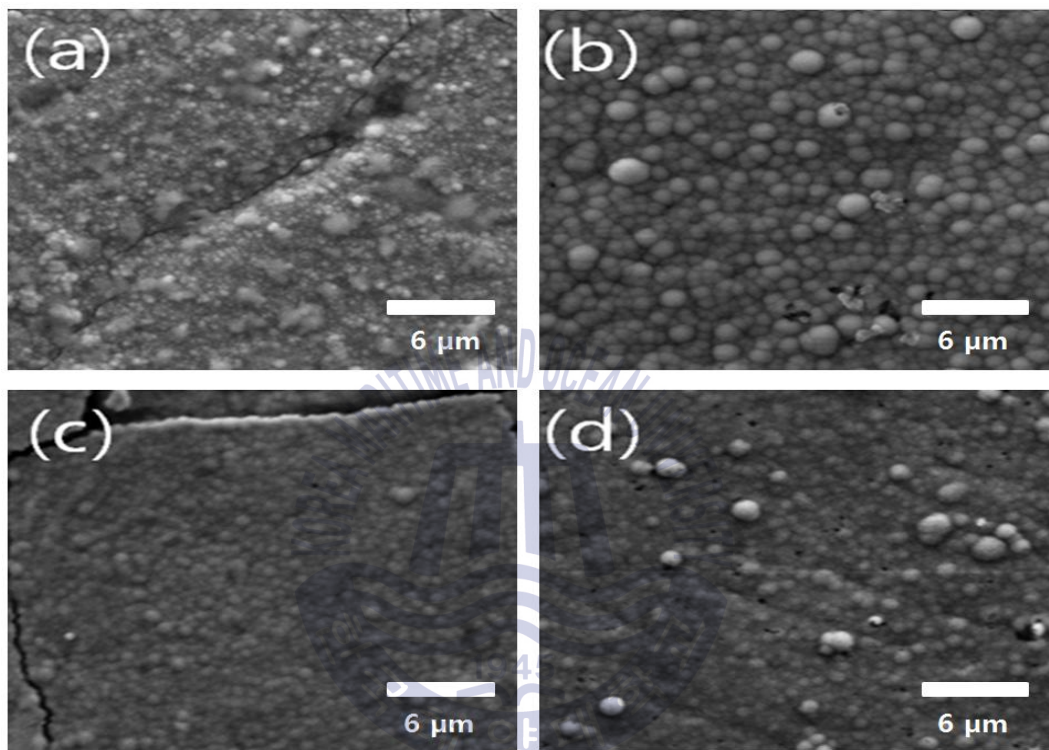
**Fig. 10** SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X150) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.



**Fig. 11** SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X300) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.

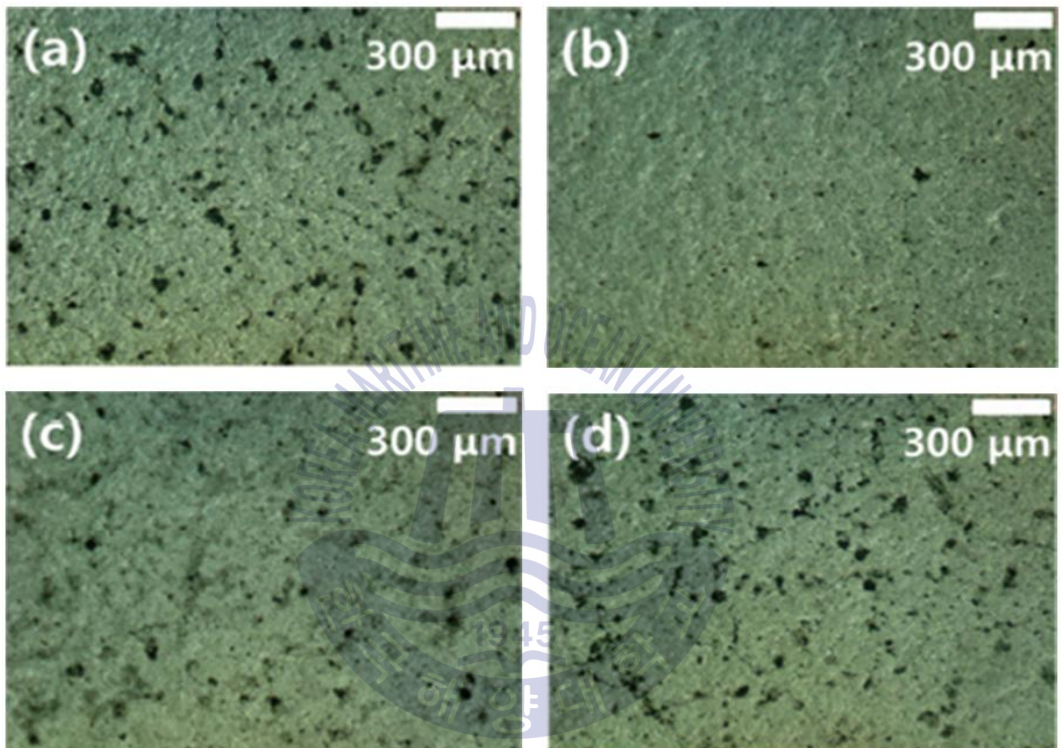


**Fig. 12** SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X5k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.

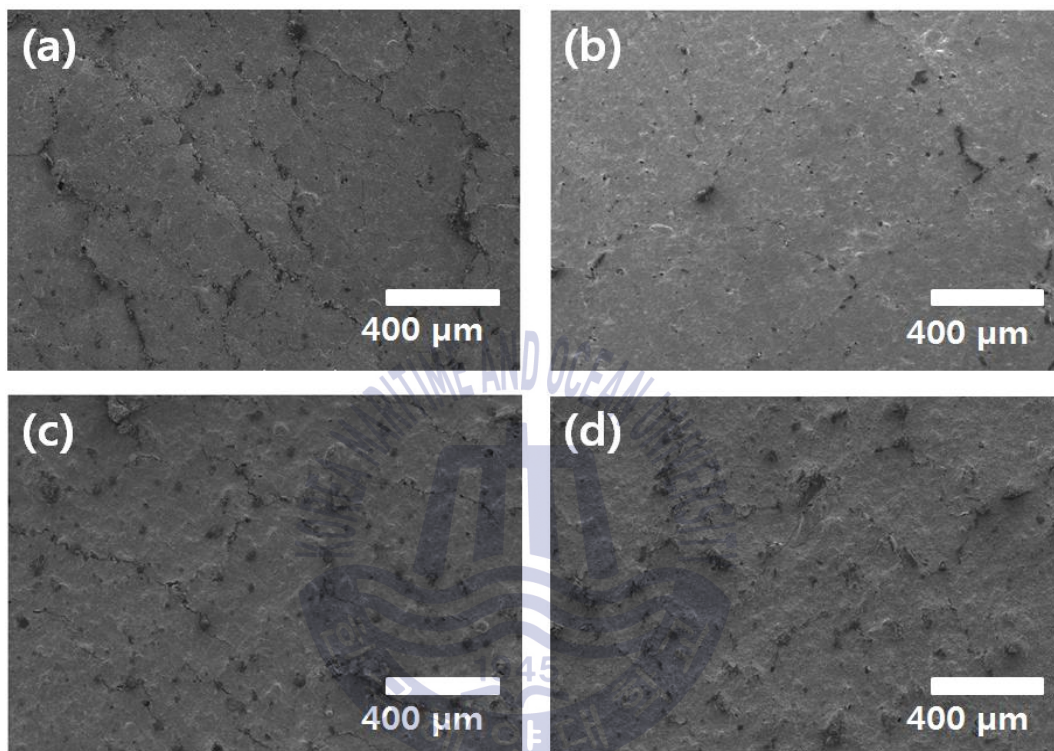


**Fig. 13** SEM surface morphologies of Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X10k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.

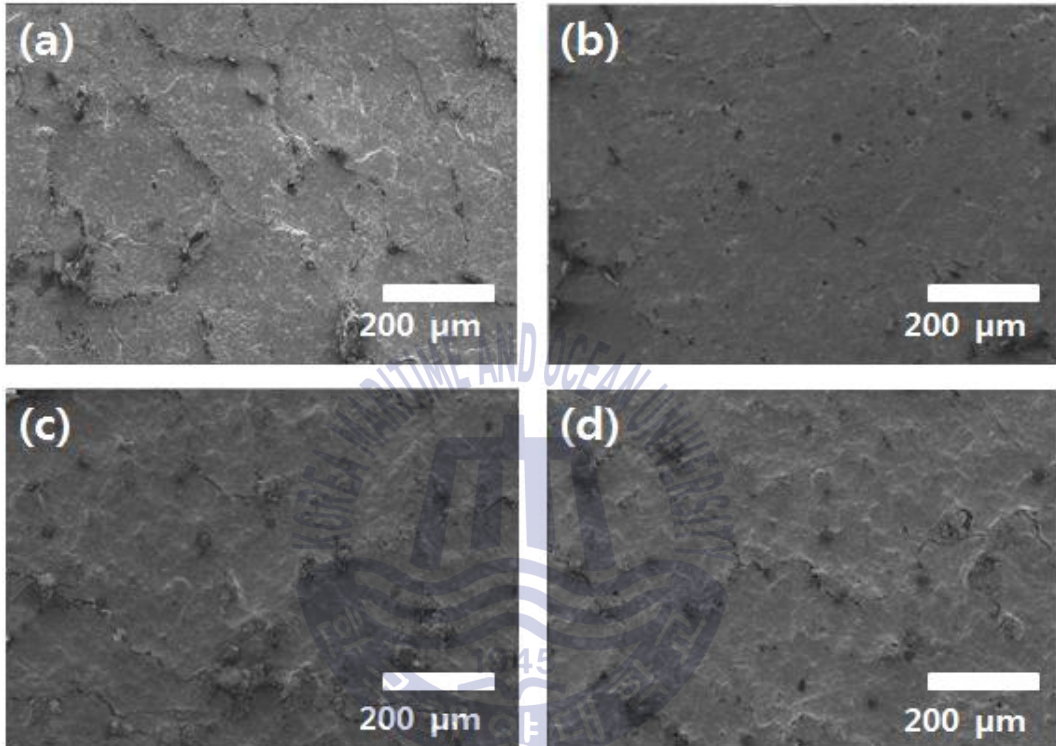




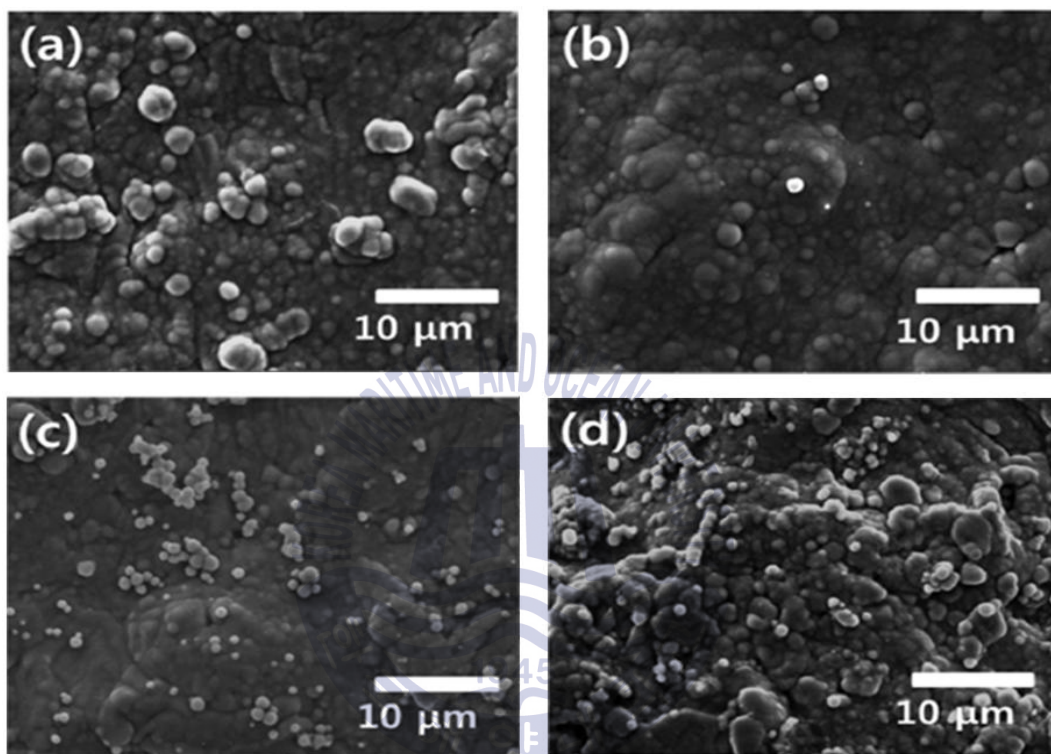
**Fig. 14** Optical microscope surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different processing temperatures under pH 7 : (a) 60°C , (b) 70°C , (c) 80°C , and (d) 90°C .



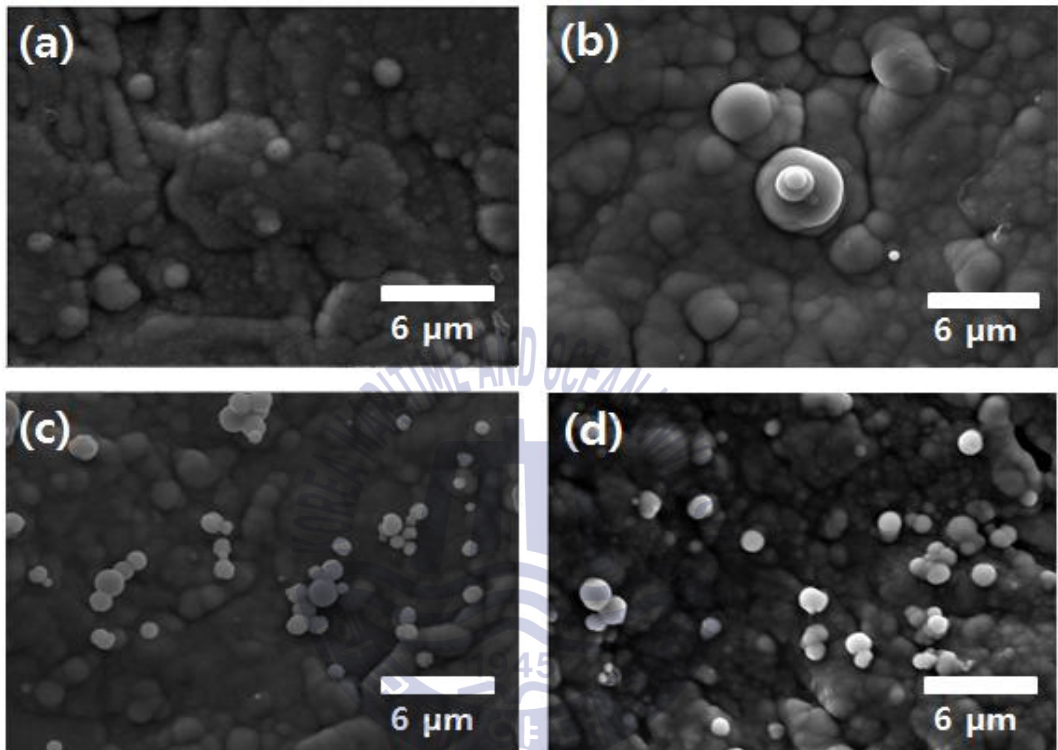
**Fig. 15** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X150) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.



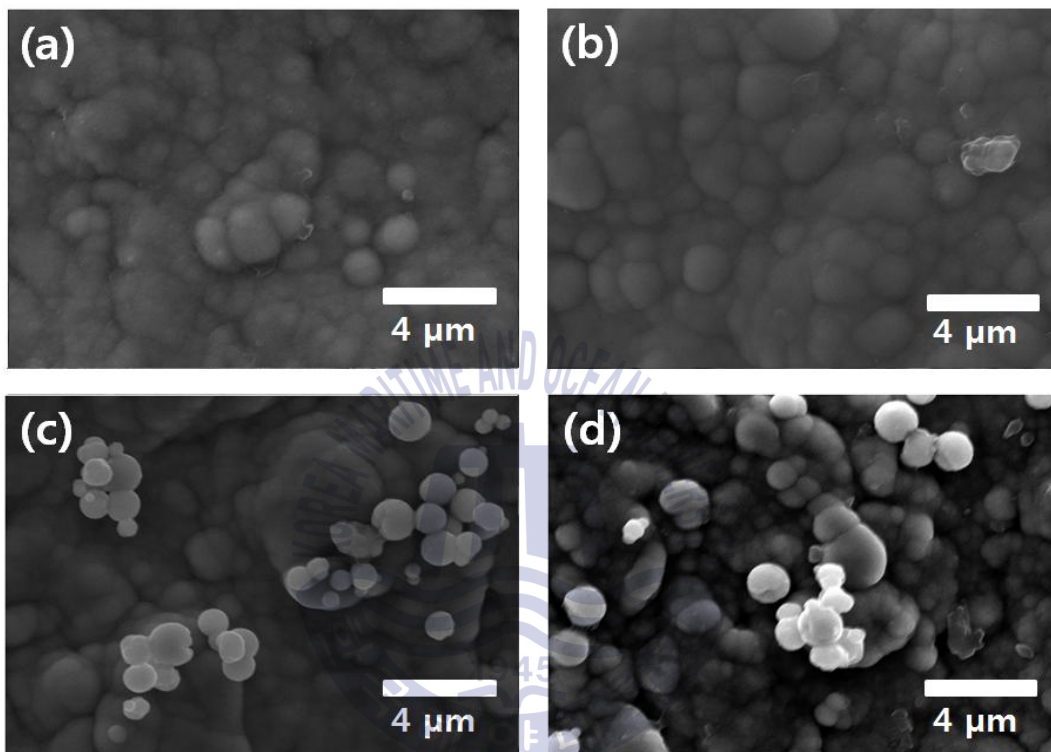
**Fig. 16** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X300) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.



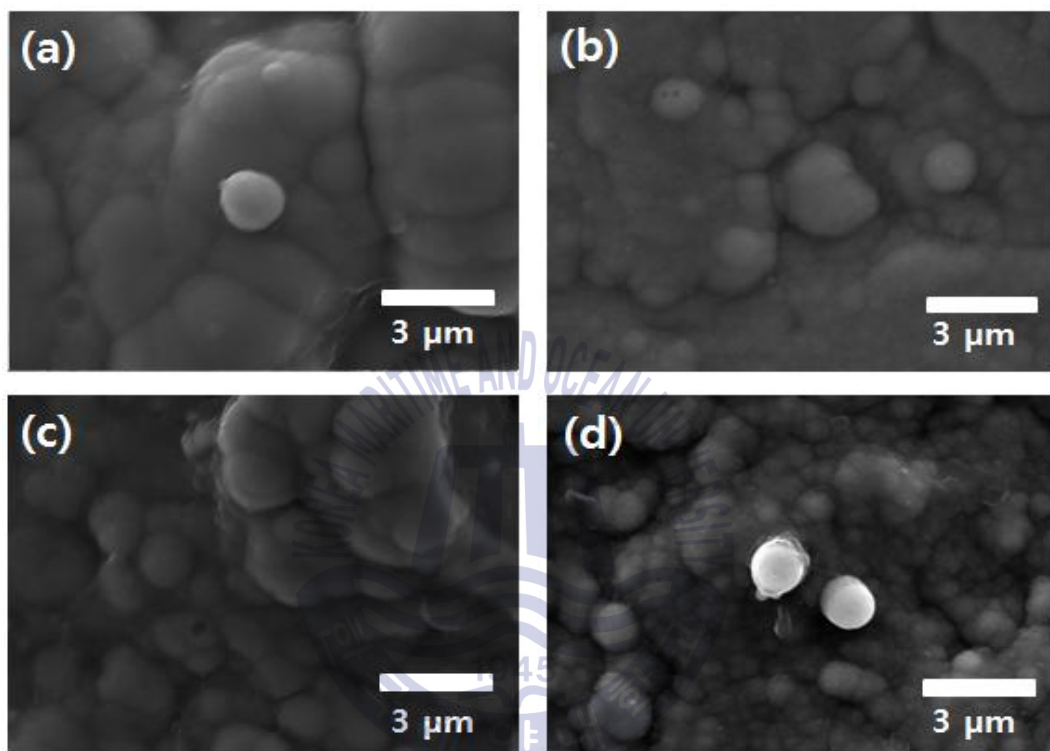
**Fig. 17** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X5k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.



**Fig. 18** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X10k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.



**Fig. 19** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : 15k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.



**Fig. 20** SEM surface morphologies of Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under pH 7 (Mag. : X20k) : (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C.

### 4.3. 부착력 실험

부착력 실험은 스카치테이프(scotch tape) peel-off test(ESQ-517-16)를 수행하였다. Si고무의 경우 부착력 실험의 실시했을 때 너무 적은양의 도금층이 떨어져 나와 도금된 고무의 150% 인장 후의 부착력 실험도 같이 병행하였다. Fig. 21 ~ 24는 Si고무 시편의 150% 인장 전·후 부착력 실험결과, Fig. 25 및 26은 EPDM고무 시편의 부착력 실험결과를 나타내었다.

Si고무의 경우 도금된 Si고무 시편의 인장 전 70°C로 고정돼 있을 때에는 pH 6을 제외하고는 떨어져 나간 도금층의 양이 적었고 특히, pH 7에서 가장 적은 양을 확인할 수 있었다. pH 7로 조건을 고정하였을 때에는 70°C에서 가장 적은 양이 떨어져 나감을 확인하였다.

EPDM고무의 경우 온도가 70°C로 동일할 경우 pH 7을 제외한 나머지에서 상당한 양의 도금막이 떨어져 나가는 것을 확인할 수 있었다. pH가 7로 동일할 경우 70°C에서 가장 우수한 부착력을 가지는 것을 관찰할 수 있었다.

즉, 기본적으로 Si고무의 부착력이 더 좋았고, Si, EPDM고무 모두 pH 7, 70°C에서 가장 부착력이 우수한 합성 조건임을 확인하였다.





**Fig. 21** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different pH values at same reaction temperature of 70°C (before 150% tensile strain).



**Fig. 22** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under same pH of 7 (before 150% tensile strain).



**Fig. 23** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different pH values at same reaction temperature of 70°C (after 150% tensile strain).



**Fig. 24** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated Si rubbers prepared at different temperatures under same pH of 7 (after 150% tensile strain).



**Fig. 25** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated EPDM rubbers prepared at different pH values at same reaction temperature of 70°C.



**Fig. 26** Scotch-tape peeling test results from Ni-plated EPDM rubbers prepared at different temperatures under same pH of 7.

#### 4.4. 전기전도도 실험

유연성 고무 표면에 형성된 Ni 도금층의 전기전도도를 알아보기 위해서 4-point-probe 측정기를 사용하여 측정하였고, 그 결과 값은 Table 5 ~ 8에 나타내었다.

Si고무의 경우 pH 및 온도 모두 낮을수록 측정값이 작아져 전도성이 좋다는 것을 알 수 있었다. 단, 온도의 경우 60℃에서 저항이 높아 측정되지 않는 것으로 보아 일정의 온도 즉, 70℃에서 가장 좋은 전도성을 가짐을 확인하였다.

EPDM고무의 경우에는 pH 5에서는 저항이 너무 높아 측정이 불가능하였고 pH 6에서도 비교적 높은 면저항 값을 보여 전기전도도가 좋지 않은 것을 확인하였다. pH 7, 8에서는 비교적 양호한 면저항 값을 보였으며, 특히 pH 7로 조건을 고정하였을 때에는 70℃의 경우에 가장 우수한 전기전도도를 확인하였다.



**Table 5** sheet resistivity values of electroless nickel plated Si rubbers prepared under different pH conditions at 70°C

| pH   | Sheet resistivity |
|------|-------------------|
| pH 5 | 1.5 Ω/sq          |
| pH 6 | 3 Ω/sq            |
| pH 7 | 11 Ω/sq           |
| pH 8 | 30 Ω/sq           |

**Table 6** sheet resistivity values of electroless nickel plated Si rubbers prepared under different temperature at pH 7

| temperature | Sheet resistivity |
|-------------|-------------------|
| 60°C        | X                 |
| 70°C        | 3 Ω/sq            |
| 80°C        | 12 Ω/sq           |
| 90°C        | 28 Ω/sq           |



**Table 7** sheet resistivity values of electroless nickel plated EPDM rubbers prepared under different pH conditions at 70°C

| pH   | Sheet resistivity |
|------|-------------------|
| pH 5 | X                 |
| pH 6 | 210.3 Ω/sq        |
| pH 7 | 1.3 Ω/sq          |
| pH 8 | 2.3 Ω/sq          |

**Table 8** sheet resistivity values of electroless nickel plated EPDM rubbers prepared under different temperature at pH 7

| temperature | Sheet resistivity |
|-------------|-------------------|
| 60°C        | 5.1 Ω/sq          |
| 70°C        | 1.3 Ω/sq          |
| 80°C        | 3.5 Ω/sq          |
| 90°C        | 45 Ω/sq           |

#### 4.5. 전자파차폐 실험

금속 등 도전성 소재는 전자파를 흡수, 반사시키는 반면, 플라스틱 등 부도체들은 전자파를 통과시킨다. 금속 부품의 경우 틈새나 구멍이 없으면 100 dB에 가까운 완벽한 차폐 효과를 얻을 수 있다. 부도체 고무소재의 경우 전자파 차폐능이 전혀 없기 때문에 도전성을 부여하여 전자파를 차단시켜야 한다. Ni-도금된 도전성 고무를 사용하여 전자파 차폐용 MCT에 적용하는 단면모식도를 Fig. 27에 나타내었다. MCT의 인서트블록 중심에 수직으로 도전성 고무가 위치하고 케이블의 도전성 shield를 노출시켜 이 부분에 면 접촉시켜 완전히 감싸 사용하게 된다. 이러한 도전성 고무를 사용함으로써 MCT의 방수, 방화, 방폭 성능에 영향을 주지 않고 케이블을 단단히 고정시킬 수 있게 된다. 최종적으로 인서트블록 내·외부를 얇은 Al 금속 막으로 연결하여 접지시킴으로써 MCT 블록 전체에 전자파 차폐 성능을 부여하게 된다.

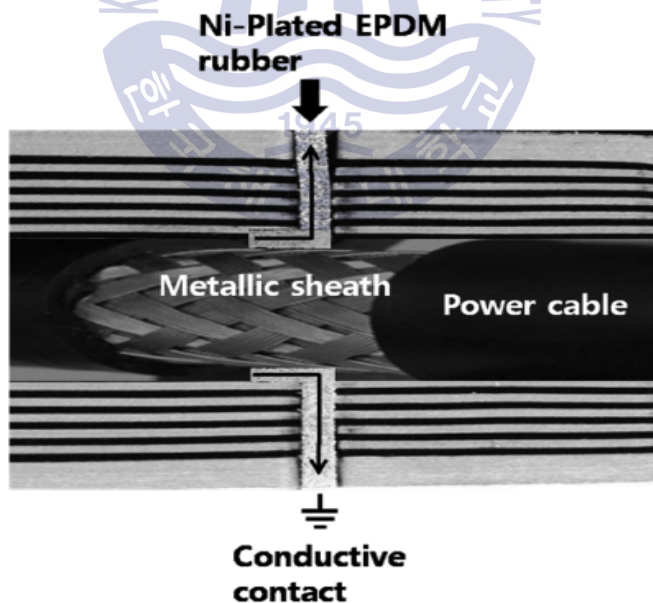
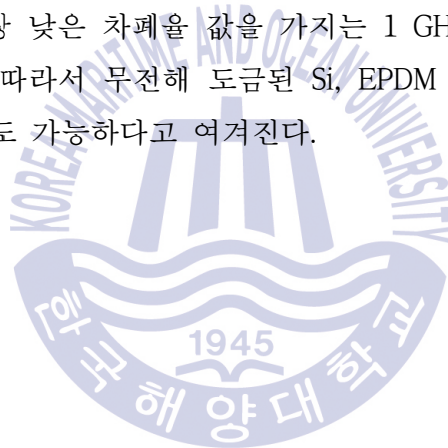


Fig. 27 A cross-sectional view of the insert block of a MCT system showing the conductive contact.

본 연구를 통해 가장 우수한 부착력과 전기전도성을 가지는 pH 7, 70°C 에서 얻은 Ni-도금된 도전성 EPDM고무 및 Si고무를 MCT에 적용하여 400, 600, 800 MHz 및 1000 MHz(1 GHz)에서 측정된 전자파 차폐능을 Table 9에 나타내었다. 이 때 기존 상용 Cu 분말에 Ag가 입혀진 고가의 Ag/Cu 분말첨가-복합 전도성 시트를 사용한 경우와 전자파 차폐물성을 비교하였다. 기존 상용 도전성 금속 분말을 이용한 시트와 비교할 때 경제성이 우수한 무전해 도금 도전성 고무를 사용한 경우, 대부분의 주파수에서 대등하거나 우수한 전자파 차단능을 얻을 수 있었다.

세 경우 모두에서 주파수 증가에 따라 전반적으로 차단능이 감소하는 일반적인 경향을 보인다. 가장 낮은 차폐율 값을 가지는 1 GHz, 800 MHz에서도 높은 차폐율을 기록하였다. 따라서 무전해 도금된 Si, EPDM 고무 모두 MCT의 인서트블록에 상용화 적용도 가능하다고 여겨진다.



**Table 9** The comparison of electromagnetic interference shield effectiveness (dB) values between different MCT systems adopting the Ni-plated EPDM and Si rubber sheet prepared at 70°C under pH 7 and a commercial conductive rubber sheet

| Test samples  | Frequency(MHz) | S.E (Shield Effectiveness, dB) |            |
|---|----------------|--------------------------------|------------|
|   |                | Vertical                       | Horizontal |
| Commercial(metal powder filled) sheet (Ag/Cu powders - 70 vol%) | 400            | 82.26                          | 75.27      |
|   | 600            | 82.34                          | 65.78      |
|   | 800            | 52.48                          | 48.22      |
|   | 1000           | 58.43                          | 56.06      |
| Ni-plated Si sheet (prepared at pH 7, 70°C)                     | 400            | 83.98                          | 80.48      |
|   | 600            | 83.59                          | 69.32      |
|   | 800            | 63.35                          | 51.38      |
|   | 1000           | 57.51                          | 49.40      |
| Ni-plated EPDM sheet (prepared at pH 7, 70°C)                   | 400            | 88.12                          | 76.43      |
|   | 600            | 81.58                          | 66.65      |
|   | 800            | 59.48                          | 46.01      |
|   | 1000           | 65.30                          | 66.58      |

## 제 5 장 결 론

본 연구에서는 무전해 Ni도금을 이용하여 부도체 Si고무와 EPDM고무에 도전성 도금을 실시하였고 유연성 및 도전성을 갖춘 시편을 제작할 수 있었다. 유연성 고무의 표면 활성화를 위하여 수산화나트륨 용액에 4시간 동안 담가 세정한 후 증류수로 세척하였고 염화주석(II)과 염산을 혼합한 용액에 30분간 침지시키고 세척하였다. 그 후, 염화팔라듐(II)에 30분간 침지시킨 후 세척을 실시하였다. 전처리 실시 후 무전해도금의 조건을 알기 위하여 pH와 온도를 변수로 하여 전도성 시트를 제작하였다. pH와 온도를 조절하여 Si고무 및 EPDM고무를 비교 실험한 결과를 아래에 나열하였다.

1. XRD 분석 결과 Ni(111) 외의 다른 Ni peak은 관찰되지 않았다. 결정성(crystallinity) 관점에서 볼 경우 Si 고무에서는 70°C, pH 7 및 8, EPDM고무에서는 60 및 70°C, pH 7, 8에서 가장 우수한 도금층을 얻을 수 있는 조건으로 여겨진다. 즉, EPDM고무가 Si고무에 비해 조금 더 넓은 조건에서 결정성이 좋은 도금층을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.
2. SEM을 통해 Ni 무전해도금 된 Si고무 및 EPDM고무의 미세구조를 분석한 결과 Si 고무, EPDM고무 모두 pH7, 70°C에서 균열 및 박리가 적은 우수한 도금층을 얻음을 확인할 수 있었고, 중간온도인 70°C 및 80°C의 조건에서 핵형성 및 성장의 균형이 맞아 균일한 크기의 도금층을 얻는 것을 알 수 있었다.
3. 부착력 실험의 결과를 통하여 온도가 70°C로 동일할 경우 pH 7에서 가장 높은 부착력을 보였으며, pH가 7로 동일할 경우 70°C에서 가장 우수한 부착력을 관찰할 수 있었다. 이는 XRD 상합성 결과와도 일치하므로 결정성이 우수할수록 부착력도 강해지는 것을 알 수 있었다.
4. 전기전도도 실험의 결과를 통하여 Si고무에서는 pH는 낮을수록, 온도는 70°C

에서 가장 측정값이 낮아 전도성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

EPDM고무는 pH 5에서는 저항이 너무 높아 측정이 불가능하였고 pH 6에서도 비교적 높은 면저항 값을 보여 전기전도도가 좋지 않은 것을 확인하였다. pH 7, 8에서는 비교적 양호한 면저항 값을 보였으며, 특히 pH 7로 조건을 고정하였을 때에는 70°C의 경우에 가장 우수한 전기전도도를 확인하였다.

Si고무, EPDM고무 모두 70°C에서 가장 우수한 전기전도도를 갖는다는 공통점이 있었다.

5. MCT 인서트블록의 전자파차폐 실험 결과를 통하여 Si, EPDM 고무 모두 기존 상용 도전성 금속 분말을 이용한 시트와 비교해서 대등하거나 우수한 차폐능을 확인할 수 있었다.



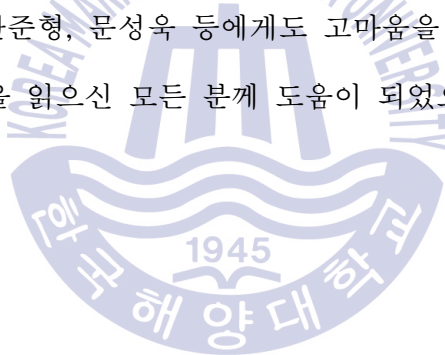
## 감사의 글

한국해양대학교 석사과정을 마칠 수 있도록 이끌어 주신 이병우 교수님께 감사드립니다. 그리고 전공에 대해 많은 가르침을 주신 문경만 교수님, 이성열 교수님, 최일동 교수님, 김윤해 교수님, 김준영 교수님께 깊이 감사드립니다.

그리고 석사과정에 있어서 많은 도움을 주신 박유경 조교구나, 많은 조언을 주신 앞선 석사 선배님들, 직접적 도움을 주신 김동진형, 이진희형, 그리고 석사과정을 함께한 조수진에게도 감사하다는 말을 전하고 싶습니다. 실험실 생활 동안 도와준 홍일곡, 한준형, 문성욱 등에게도 고마움을 전하고 싶습니다.

마지막으로 이 논문을 읽으신 모든 분께 도움이 되었으면 좋겠습니다.

감사합니다.



## 참 고 문 헌

1. 유희옥, 2002. 유해 전자파의 인체적 영향과 복합 전도성 코팅제에 의한 전자파 차단 특성에 관한 연구. 석사학위논문. 전남:동신대학교.
2. 한은경, 김은애, 오경화, 1998. 전자파 차단 의류소재 및 방호복 개발(1) - 전도성 코팅법과 무전해 도금법의 비교. *한국섬유공학회지*, 35(8), pp.515~519.
3. Kim, S.M., Song, S.S., 2005. Preparation of Electromagnetic Wave Shielding Fabrics by Electroless Plating. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*. 29(1), pp.149~156.
4. 이병우, 이진희, 2014. 무전해 니켈도금에 의한 도전성 실리콘고무 시트의 제조. *한국표면공학회지*, 47(5), pp.269~274.
5. N. C. Das, D. Khastgir & T. K. Chaki, A. Chakraborty, 2000. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites *Composites part A : applied science and manufacturing*, 31(10), pp.1069.
6. K. Sasikumar. et al., 2006. Magnetoactive elastomeric composites : Cure, tensile, electrical and magnetic properties. *Bulletin of Materials Science*, 29(6), pp.637.
7. Y. Yacubowicz, M. Narkis, L. Benguigui, 1990. Electrical and dielectric properties of segregated carbon black-polyethylene systems. *Polymer Engineering and Science*, 30(8), pp.459.
8. 김만, 권식철, 1986. 무전해 도금(1). *금속표면처리공학회*, 19(3), pp.122.



9. 김만, 권식철, 1986. 무전해 도금(II). *금속표면처리공학회*, 19(4), pp.155.
10. 김영기, 이원해, 1993. 무전해 Ni 도금의 전기화학적 고찰. *한국표면공학회지*, 26(4), pp.175~181.
11. Chee, T.K., Yeo, W.K., 1982, 무전해 니켈도금에 대하여(I). *금속표면처리 공학회지*, 15(1), pp.1~10.
12. 이인혁, 2010. 전기도금 구리-코발트 박막의 물성. 석사학위논문. 충남대학교.
13. 김만, 권식철, 1986. 무전해 도금(I). *금속표면처리공학회*, 19(3), pp.122~127.
14. 김지민, 2014. 전자파 차폐용 CNF/MWCNT-PMMA 나노복합체의 제조. 석사 학위논문. 전남대학교.
15. Kim, S.M., Song, W.S., 2005, Preparation of Electromagnetic Wave Shielding Fabrics by Electroless Plating. *Journal of the Korean Society*, 29(1), pp.149~156.
16. 김기채, 1993. 전자파에 의한 산업기기의 오작동과 인체장해. *대한전기학회지*, 42(2), pp.5~11
17. 김남일, 장시성, 1996. 무전해도금. 서울동화기술.
18. 오경화, 2001. 무전해 동도금 직물의 산화방지코팅에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, 38(6), pp.309~317.
19. 천태일, 1998. 저온 플라즈마 처리에 의한 전자파 차폐성 금속화 합성섬유의 계면 밀착성 개선. *한국염색가공학회지*, 10(2), pp.8~17.
20. 한은경, 김은애, 오경화, 1998. 전자파 차단 의류소재 및 방호복 개발(I), *한국섬유공학회지*, 35(8), pp.520~524.

21. 김미선 등, 2001. 전자파 차폐 PET직물/폴리피롤 복합체의 안정성. *한국섬유공학회 추계학술발표회 논문집*, 34(1), PP.209~212.
22. 장순호 등, 2002. Polypyrrole-Nylon 6 복합 직물의 제조 및 전자파 차폐 특성. *한국섬유공학회지*, 39(2), pp.217~223.
23. 하남규 등, 2001. 전도성 고분자를 이용한 전자파 차폐효과의 연구. *전기전자재료학회 논문지*, 14(3), pp.207~214.

