



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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

무전해 니켈 도금을 이용한  
전도성 실리콘 고무 시트 제조

Preparation of conductive silicone rubber sheets by  
electroless Nickel Plating



지도교수 이 병 우

2015년 2월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

이 진 희

본 논문을 이진희의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 문 경 만 (인)

위원 이 병 우 (인)

위원 김 윤 해 (인)

2015년 2월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iv
List of Figures .....	v
Abstract .....	ix
1. 서 론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	3
2.1 무전해도금의 원리 .....	3
2.2 무전해 니켈 도금 반응 이론 .....	6
2.3 전자과 차폐 이론 .....	8
3. 실험 방법 .....	16
3.1 재료 .....	17
3.2 전처리 .....	17
3.2.1 화학적 에칭 .....	17
3.2.2 민감화 처리 .....	18
3.2.3 활성화 처리 .....	18
3.3 도금용액 제조 .....	19
3.4 도금 실험 .....	19
3.5 전도성 시트의 물성 분석 .....	20
3.5.1 결정상 분석 .....	20

3.5.2 표면 특성 및 단면 분석 .....	20
3.5.3 접착력 측정 .....	20
3.5.4 전도성 분석 .....	20
<b>4. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>21</b>
4.1 조건에 따른 XRD 분석 .....	21
4.2 조건에 따른 표면 및 단면 분석 .....	24
4.3 조건에 따른 부착력 실험 .....	49
4.4 조건에 따른 전도성 실험 .....	54
<b>5. 결 론 .....</b>	<b>55</b>
감사의 글 .....	57
참 고 문 헌 .....	58



## List of Tables

<b>Table 1</b> Classification of Electroless nickel solution .....	6
<b>Table 2</b> Compositions and concentration of chemical etching solution .....	17
<b>Table 3</b> Compositions and concentration of sensitization solution .....	18
<b>Table 4</b> Compositions and concentration of activation solution .....	18
<b>Table 5</b> Compositions and concentration of Electroless nickel plating solution .....	19
<b>Table 6</b> Condition of Electroless nickel plating solution .....	19
<b>Table 7</b> Sheet resistivity values of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH conditions at 70°C .....	54
<b>Table 8</b> Sheet resistivity values of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 .....	54

## List of Figures

<b>Fig. 1</b> Scheme of two types of plating .....	5
<b>Fig. 2</b> Two models of electro plating and eletroless plating .....	5
<b>Fig. 3</b> Schematics of measuring shielding efficiency .....	9
<b>Fig. 4</b> Flow chart of Electroless plating process .....	16
<b>Fig. 5</b> XRD patterns of Electroless nickel plated silicone rubbers obtained different pH conditions at 70°C .....	22
<b>Fig. 6</b> XRD patterns of Electroless nickel plated silicone rubbers obtained different temperature at pH 7 .....	23
<b>Fig. 7</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X50) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	25
<b>Fig. 8</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X100) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	26
<b>Fig. 9</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X150) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	27
<b>Fig. 10</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X200) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	28
<b>Fig. 11</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X300) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	29

<b>Fig. 12</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X500) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	30
<b>Fig. 13</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X1k) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	31
<b>Fig. 14</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X5k) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	32
<b>Fig. 15</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X10k) (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8 .....	33
<b>Fig. 16</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X50) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	34
<b>Fig. 17</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X100) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	35
<b>Fig. 18</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X150) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	36
<b>Fig. 19</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X200) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	37
<b>Fig. 20</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X300) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	38



<b>Fig. 21</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X500) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	39
<b>Fig. 22</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X1k) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	40
<b>Fig. 23</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X5k) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	41
<b>Fig. 24</b> SEM surface mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X10k) (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C .....	42
<b>Fig. 25</b> SEM cross-sectional mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at pH 6 and 70°C (a) X7270, (b),(c) X10k, (d) X11.1k .....	43
<b>Fig. 26</b> SEM cross-sectional mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at pH 7 and 70°C (a) X10k, (b) X15k, (c) X20k .....	44
<b>Fig. 27</b> SEM cross-sectional mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at pH 8 and 70°C (a) X10k, (b) X15k, (c) X20k .....	45
<b>Fig. 28</b> SEM cross-sectional mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at 70°C and pH 7 (a) X10k, (b) X15k, (c) X20k .....	46
<b>Fig. 29</b> SEM cross-sectional mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at 80°C and pH 7 (a),(b) X10k, (c),(d) X15k	47
<b>Fig. 30</b> SEM cross-sectional mophologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at 90°C and pH 7 (a),(b) X10k, (c),(d) X15k	48

<b>Fig. 31</b> Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different pH conditions (before 150% tensile strain) .....	50
<b>Fig. 32</b> Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different temperature (before 150% tensile strain) .....	51
<b>Fig. 33</b> Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different pH conditions (after 150% tensile strain) .....	52
<b>Fig. 34</b> Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different temperature (after 150% tensile strain) .....	53



# 무전해 니켈 도금을 이용한 전도성 실리콘 고무 시트 제조

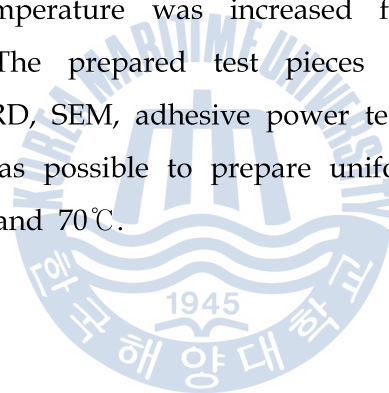
Lee, Jin Hee

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

## Abstract

This study prepared electromagnetic shield sheet by applying Electroless nickel plating on flexible silicon rubber. Existing materials for electromagnetic shield preparation are mostly metals. However, metal has various demerits and development of new material became necessary. Some new electromagnetic shield materials are made by plating metals such as nickel, silver or copper on silicon rubber or other complex material. Among the various manufacturing methods, this study used Electroless plating method. Various reaction conditions such as temperature and pH were controlled to make uniform quality Electroless nickel plating film. 8cm x 8cm silicon rubber test pieces were used for this study. Since the specimen is nonconductor, it required pre-treatment.

This study used mixed solution of sulfuric acid and nitric acid, mixed solution of tin(II) chloride and hydrochloric acid and mixed solution of palladium(II) chloride and hydrochloric acid in sequence. In each process, distilled water was used for washing. Regarding the plating solution, nickel chloride solution was used. For reducing agent, sodium phosphinate was used; while ammonium chloride was used as complexing agent. 0.5M potassium hydroxide solution was used for pH control. Then, temperature and pH were controlled to find optimum Electroless plating conditions. First, test pieces were prepared while pH was increased from 5 to 8 with interval of 1. Second, test pieces were prepared while temperature was increased from 60°C to 90°C with interval of 10°C. The prepared test pieces were analyzed for their characteristics by XRD, SEM, adhesive power test and 4-point-probe sheet resistance test. It was possible to prepare uniform quality nickel plating film sheet at pH 7 and 70°C.



## 제 1 장 서 론

최근 전자정보 통신기술의 발달에 따라 전자기기에서 발생하는 전자파 잡음에 대한 피해가 갈수록 증가하고 있다. 이러한 현상을 전자파 장애(electromagnetic interference, EMI)라 한다.<sup>1-3)</sup> 인류에게 편의를 제공하기 동시에 전자, 전기 및 통신관련 기기의 사용이 급증하여 여러 피해를 발생시키기도 한다. 전자기기에서 방출 또는 전도되는 전자파가 다른 기기의 기능에 장애를 주어 각종 전자제품의 오작동을 일으키거나<sup>4,6)</sup> 전자파에 의해 인체에 영향을 끼쳐 여러 증상 및 질병을 일으키거나,<sup>7,8)</sup> 전자 잡음에 민감한 전기 기기들은 회로 기관의 상호 간섭 및 주변 전자 기기의 간섭 등의 문제를 일으키고 있다.<sup>9,10)</sup> 이와 같은 문제를 일으키는 이유는 최근 전자제품의 복잡화, 다양화 및 경량, 소형화로 개발되는 경향이 있는데 이러한 경향이 전자기기파에 의해 기기의 잡음 및 장애가 쉽게 일어날 수 있는 환경을 제공하기 때문이다.

이러한 이유들로 전자파 장애에 대한 대책으로 전자파 잡음이 누출되지 않도록 해야 하며, 피해기기에서도 전자파 잡음이 내부로 침입하지 않도록 각각 기기의 외부 마감재에 전자파 차폐 기능을 부여하여야 한다. 그 재료로서 전기적 특성이 잘 알려진 Ag<sup>11),12)</sup> Cu<sup>13),14)</sup>, Ni<sup>15),16)</sup> 등 금속재료를 많이 사용하였다. 그러나 이러한 금속재료의 경우 가공이 어렵고 단가가 높으며, 공기 중의 산소로 인한 부식을 극복하기 어려운 문제가 있다<sup>17)</sup>. 이러한 문제를 극복하기 위하여 전도성 고분자, 탄소재료 등 새로운 재료에 대한 연구가 진행되고 있다.

이러한 새로운 재료들의 기본적으로 전자파 차폐의 효과가 없으며, 이러한 소재에 차폐능을 부여하기 위해, 전이금속인 Ag, Cu, Ni 등을

코팅시켜 전도성을 가지면서 전자과파를 흡수 할 수 있는 재료로 제조하여 전자과파를 차폐시키는 효과를 발휘할 수 있는 재료를 개발하고 있는 추세이다.<sup>18-22)</sup> 각 전이금속을 도입시켰을 경우 전자과 차폐능을 향상시킬 수 있으나, Cu는 공기 중에서 쉽게 산화되어  $Cu_xO_y$ 로 변성 되어 그 특성을 상실하는 경우가 종종 있으며, Ag는 단가가 비싸기 때문에 비용적인 측면에서 불리하다. 반면, Ni는 비용적인 측면에서 유리하며, 표면산화가 적기 때문에 전자과 차폐용 소재의 가공용으로 주목 받고 있다.<sup>23)</sup>

본 연구에서는 유연성 실리콘고무 소재의 플라스틱 표면에 무전해도금법을 통해 전도성을 부여하여 전자과 차폐용 소재를 실험하였다. 실리콘고무의 경우 연질소재로 변형이 크기 때문에 도금 층이 쉽게 박리되는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 다양한 무전해도금 조건을 적용하여 부착력 및 전도성이 우수한 Ni 도금 층을 얻을 수 있었다. 제조된 실리콘 고무에 대해서 물성 측정에 관한 연구를 하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 무전해도금의 원리

무전해도금은 외부의 직류 전류를 사용하여 도금액의 금속이온을 양극상의 시편에 석출시키는 전해 도금과는 달리 금속이온과 함께 가용성 환원제가 녹아있는 도금욕 내에서 환원제의 산화로 인해 방출된 전자가 금속이온으로 전이하여 금속을 석출시키는 전기 화학적인 방법으로 도금되는 도금법이다. 전해 도금과 무전해도금의 개략적인 도금 모식도를 Fig.1에 나타내었다.<sup>24)</sup>

무전해도금은 전기 도금의 장식성, 내식성에서 많이 사용되고 있는데 비교해서 전도성, 자성, 저항성 등에 다른 면에서의 사용방법이 있다. 무전해 니켈의 경우 도금이 균일한 두께로 되기 때문에 복잡한 형상의 제품의 내식성, 내마모성을 요하는 곳에 사용되고 있다.<sup>25-27)</sup>

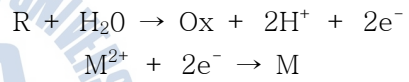
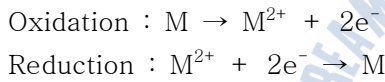
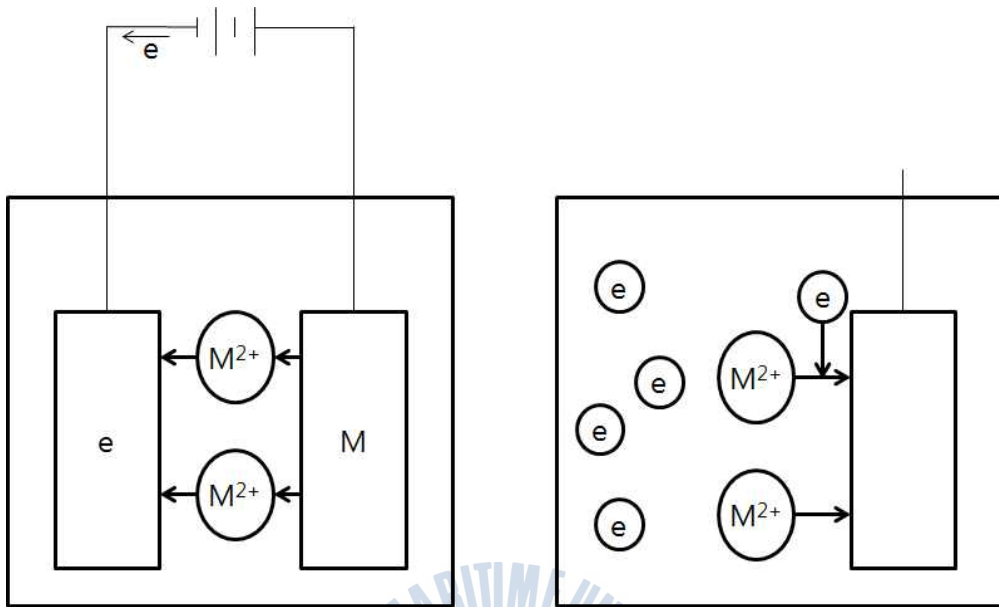
전해 도금법과 무전해 도금법의 성상의 차이는 전해 도금 법은 전기를 사용하기 때문에 시편 주변부의 전류 밀도가 높은 경향을 나타낸다. 따라서 제품의 나온 부분은 두껍고 들어간 부분은 얇은 경향이 있다. 이를 Fig.2에 단면도의 모형으로 나타냈다.<sup>28)</sup>

도금 피막은 금속 이외의 불순물을 포함하지 않아 순도가 높다. 얇은 피막 도금은 미세공(pin hole)을 가지고 있는 경우도 있다. 따라서 표면을 균질 상태로 하는 것이 이 결함을 없애는데 중요하다. 이 결함이 있으면 내식 저항성이 나쁘다. 이에 반한 부전해 도금 법에서 무전해 도금액에 균등하게 시편이 접촉하고 있으면 동일한 두께로 도금하는 것이

가능하며, 전해 도금과 비교하여 균일 석출이 양호하다. 니켈 도금 피막은 환원제의 인(차아인산) 및 붕소(수소화붕소)를 함유하기 때문에 순도는 그리 좋지 않다. 그러나 인 및 붕소의 양에 따라서 비정질, 결정질의 상태를 나타내어서 자성 또는 전도성이 저하 등을 가져온다. 이 피막의 가열 처리를 통해 경도와 내마모성의 향상을 가져온다.<sup>29)</sup>



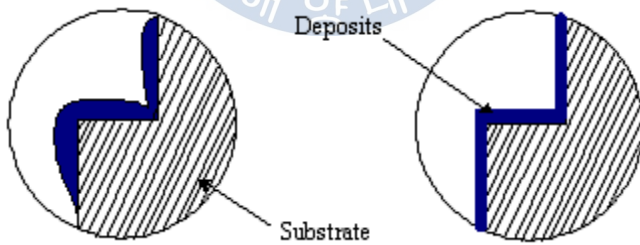




(a) Electro plating

(b) Electroless plating

**Fig. 1** Scheme of two types of plating



(a) Electro plating

(b) Electroless plating

**Fig. 2** Two models of electro plating and Electroless plating

## 2.2 무전해 니켈 도금 반응 이론

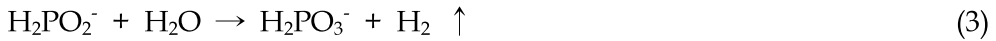
무전해 니켈 도금욕은 다음과 같이 pH 또는 차아인산염과 아민보란과 같은 환원제 등에 의해 4가지로 분류할 수 있다. 이를 Table.1에 나타내었다. 이 중에서 기능성 도금으로 실용적인 용도가 넓은 것은 산성 무전해 Ni-P 와 Ni-B 도금이다.<sup>30)</sup>

**Table 1** Classification of Electroless nickel solution

Classification	Structure	Hardness (Hv)	Corrosivity
Alkaline Ni-P	Amorphous	500±50	Good
Acidic Ni-P			
Alkaline Ni-B	Polycrystal	700~800	Lower
Acidic Ni-B			

무전해 니켈 도금에서 환원제로 이용할 수 있는 약품은 차아인산나트륨 및 수소화붕소, 그 유도체인 아민 보란 등이 있다. 이것들은 치환반응을 시작하여 그 후 석출된 니켈 도금 자체를 촉매로 하여 반응이 진행된다. 이런 반응으로 도금면상에 국부전지작용에 의해 전류밀도는 작고 이 때문에 도금 속도가 극히 느린 것이다. 그러나 전해 도금법과 달리 도금두께의 분포는 전류분포에 영향을 받지 않기 때문에 매우 균일하고 125  $\mu\text{m}$  정도까지 도금 후 마무리 연마 같은 후처리가 필요치 않다. 또한 무전해 니켈 도금 층은 비정질 합금으로 되기 때문에 두께가 두꺼워져도 결정입자의 성장이 생기지 않으며 균일한 표면을 얻을 수 있는 특징이 있어서 또 이 도금피막은 전기도금피막에 비해 핀 홀(pin hole)이 적고 내식성이 좋으며, 경도에 대해서도 도금 피막 중에 인, 붕소를 함유한 것은 열처리를 통해서 비커스 경도 1000 Hv 이상으로 되어 경질 크롬에 필적하고 내마모성 등이 뛰어나다.<sup>31),32)</sup>

환원제인 차아인산나트륨에 의한 무전해 니켈 도금의 반응식은 다음과 같다.<sup>33)</sup>



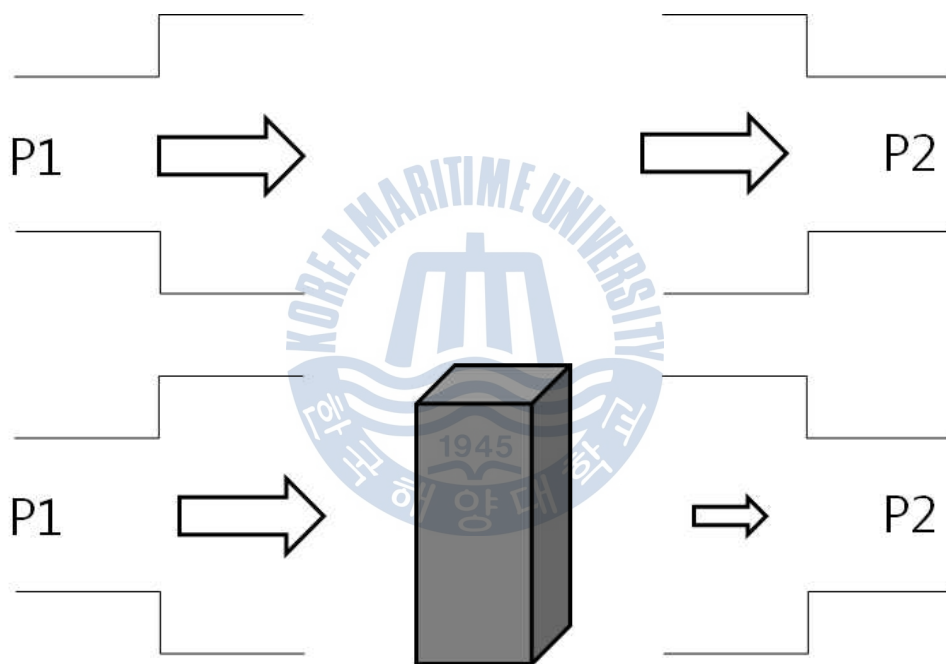
식 (1)은 전체 반응식이고, 차아인산이온이 관여하는 반응으로써, 식 (2)은 환원제인 차아인산이온과 니켈 염의 반응으로 금속니켈이 형성되는 주반응이고, 식 (3)은 차아인산이온과 물이 반응하여 수소가스를 발생시키며 자기 분해되는 반응으로 비효율적인 반응이다. 식 (4)은 차아인산이온이 수소와의 반응으로 인해 인이 형성되는 반응이다.<sup>34)</sup>

무전해 니켈 도금욕은 주성분으로 금속염(석출되는 금속을 포함하는 염), 환원제(금속이온을 금속으로 석출시키기 위해 전자를 주는 화학약품) 이외에 환원효율을 좋게 하고 수명을 늘리기 위해 여러 가지 보조성분으로는 착화제, 촉진제, pH 완충제, pH 조정제, 안정제 등이 있다.<sup>35)</sup> 특별한 예로서 차아인산의 금속염은 금속이온보충제 겸 환원제로서 또 난용성의 탄산염이 산성도금액으로 pH 조절제를 겸하여 금속이온 보충에 사용되는 것도 있다. 금속염으로써는 황산니켈( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )과 염화니켈( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )이 무전해 니켈 도금의 금속염에 상당을 차지한다. 환원제로 가장 많이 사용되는 것은 차아인산나트륨( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )이고 그 외 수소화붕소나트륨( $\text{NaBH}_4$ ), 붕화디메틸아민(DMAB), 히드라진 등이 있다. 이것으로 주성분 이외에 수명을 연장하기도 하고 환원제의 역할을 우수하게 하기 위해 보조성분이 사용된다. 보조성분으로서 착화제는 환원 석출반응이 진행됨에 따라 아인산 이온의 축적이 증가하여 일반농도이상이면 아인산 니켈 침전이 우려가 있다. 이와 같은 현상을 막고 욕의 수명을 길게 하려면 아인산 니켈의 생성을 막아 유리니켈 이온 농도를 저하시키는 것이 필요하다. 그러기 위해서 착화제를 가하여 니켈 착제 이온을 생성시킨다. 여기에 사용되는 것으로서는 구연산나트륨, 아세트산나트륨, 에틸렌글리콜 등이

있지만, 이것들은 모두 pH 완충제로써의 역할도 함께 갖추고 있다. 이밖에 일반적으로 사용되고 있는 착화제는 유기산(아세트산, 구연산, 글리콜산)의 알칼리염, 암모니아 등이 있다. 또 하나의 보조성분으로 촉진제는 도금 속도를 촉진하면서 동시에 수소가스의 발생을 저지시켜 금속식출효율을 좋게 하는 것으로 미량이 첨가된다. 그 대표적인 것으로서 황화물, 불화물 등이 이용되고 있다. pH 완충제 도금반응이 진행에 따라 수소이온의 발생의 증가하여 pH 저하를 초래한다. pH 조정제는 도금액의 pH는 도금속도, 환원제의 이용효율 및 도금피막의 성상에 아주 큰 영향을 미치므로 도금 작업 중 그 조절하는 것으로 가성소다, 수산화암모늄 등의 염기성 화합물과 무기산, 유기산 등이 있다. 화학환원 도금액에서는 도금반응의 진행에 따라 금속이온이 감소하고, 그것에 따라 수소이온이 증가하여 도금액의 pH의 저하를 초래한다. pH 저하는 환원반응의 구동력에 영향을 미치고 도금속도를 저하, 도금피막의 조성 및 성상을 변화시키므로 pH 완충제가 또한 사용되는데 그 예로서 구연산나트륨, 아세트산나트륨 등과 유기산, 무기산의 알칼리염(일반적으로 나트륨염)이 사용된다. 마지막으로 첨가되는 보조성분으로 안정제가 사용된다. 안정제의 역할은 피도금물 표면 이외에서 환원반응의 일어나는 것을 억제하는 역할을 한다. 즉, 도금욕의 자연분해를 억제하는 것으로 도금욕의 노화에 의해 생긴 침전 등의 환원제와 반응하여 격렬하게 수소가스가 발생하는 것을 막을 수 있다. 대표적으로 납 염화물, 황화물, 질화물 등이 있다.<sup>36)</sup>

## 2.3 전자파 차폐 이론

일반적으로 어떤 재료의 전자파 차폐 효과는 입사전력에 대해 시편을 통과해 수신되는 수신 전력의 비로서 정의된다. 이론적인 전자파 차폐효과는 Fig.3에서처럼 무한히 큰 차폐 면에 의해 신호의 송·수신부를 구분하고, 차폐 면에 수직으로 입사하는 전자파의 반사, 흡수 및 투과 과정을 고려하는 것으로 Schelkunoff의 연구에 의해 잘 알려져 있다.<sup>37)</sup>



**Fig. 3** Schematics of measuring shielding efficiency

일정한 입사전력을 P1에 대해 재료를 통과해 수신되는 수신전력을 P2라 하면 재료의 전자파 차폐효과는 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$SE(dB) = 10 \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (5)$$

재료의 전기적 특성 등을 고려하여 차폐 재료를 통과해 투과되는 전체 전자기장은 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Gamma_T = (1 - \rho_{ma})(1 - \rho_{am})e^{-\gamma t} [1 + \rho_{ma}^2 e^{-2\gamma t} + \rho_{ma}^4 e^{-4\gamma t} + \dots] \quad (6)$$

$$= e^{-\gamma t} (1 - \rho_{ma})(1 - \rho_{am})(1 - \rho_{ma}^2 e^{-2\gamma t})^{-1}$$

여기서,  $\Gamma_T$ 는 전체 전자기장의 크기이고,  $\rho_{am}$ 은 공기 중에서 금속면으로의 반사계수,  $\rho_{ma}$ 는 금속면에서 공기 중으로의 반사계수를 나타낸다. (6)식은 임피던스의 향으로 나타내면, 다음의 식(7)과 (8)가 성립한다.

$$\frac{Z_w - Z_m}{Z_w + Z_m} = \frac{1 - \frac{Z_w}{Z_m}}{1 + \frac{Z_w}{Z_m}} = \frac{1 - k}{1 + k} \quad (7)$$

$$= \frac{Z_w - Z_m}{Z_w + Z_m} = \frac{\frac{Z_w}{Z_m} - 1}{\frac{Z_w}{Z_m} + 1} = \frac{k - 1}{k + 1} \quad (8)$$

따라서 식(9)로 표현할 수 있다.

$$\Gamma_T = e^{-at} \frac{4k}{(1+k)^2} [1 - (\frac{k-1}{k+2})^2 e^{-2\gamma t}]^{-1} \quad (9)$$

이 성립한다. 여기에서 식(9)를 고려하면, 식(10)을 얻을 수 있다.

$$SE(dB) = 20 \log\left(\frac{1}{\Gamma_T}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= 20\log\left[e^{at\frac{(1+k)^2}{4k}}\left\{1-\left(\frac{k-1}{k+1}\right)^2e^{-2\gamma t}\right\}\right] \\
&= 20\log e^{at} + 20\log\frac{(1+k)^2}{4k} + 20\log\left\{1-\left(\frac{k-1}{k+1}\right)^2e^{-2\gamma t}\right\} \quad (10)
\end{aligned}$$

여기에서,  $k$ 는 전자파 임피던스( $Z_w$ )와 차폐 재료의 특성 임피던스( $Z_m$ )의 비( $\frac{Z_w}{Z_m}$ ),  $\gamma$ 는 전자파의 전파상수( $=\alpha+j\beta$ ),  $u$ 는 전자파의 감쇠상수,  $t$ 는 차폐 재료의 두께를 나타낸다.

식(10)의 첫째항을 투과손실(penetration loss) 또는 흡수손실(absorption loss :  $A_{dB}$ )이라 하고, 두 번째 항을 반사손실(reflection loss :  $R_{dB}$ ), 세 번째 항을 다중반사에 의한 보정항(multi-reflection corrections :  $B_{dB}$ )이라 부른다. 흡수손실이 15dB 이상으로 큰 경우는 상대적으로 무시된다. 따라서 전자파 차폐효과는 입사하는 전자파의 흡수와 반사, 그리고 매질의 경계면 사이에서의 다중반사에 의해 이루어짐을 알 수 있으며, 차폐하고자 하는 전자파의 특성에 따라 이들 각각의 손실을 효과적으로 활용하여 차폐시킬 수 있음을 알 수 있다.

흡수손실  $A$ (dB)는 식(11)과 같은 금속재료의 전파상수  $\gamma$ 와 재료의 두께  $t$ 에 관계함을 알 수 있으며, 금속 재료에서의 전자파 감쇠상수  $\alpha$ 는 일반적으로 알려진 표피두께의 역수와 같은 값을 갖는다.

$$\gamma = \sqrt{j\omega\mu\sigma} = (1+j)\sqrt{\pi f\mu\sigma} \quad (11)$$

여기서,  $t_{mm}$ 는 차폐 재료의 두께(mm),  $\delta$ 는 재료의 표피두께( $1/\sqrt{\pi f\mu\sigma}$ , mm)라 한다면 식(12)가 성립한다.

$$A(dB) = 10\log e^{\sqrt{\pi f\mu\sigma}t} = 20\log e^{t/\delta} = 8,686t_{mm}/\delta \quad (12)$$

따라서, 흡수손실은 재료의 두께와 선택된 재료의 전기 전도도와

투자율에 의존함을 알 수 있으며, 대부분의 금속 재료에 있어서 높은 전기 전도도를 가지는 경우는 대개 비교적 낮은 투자율을 가지며, 비교적 높은 투자율을 가지는 경우는 대개 낮은 전기 전도도를 갖는 것이 보통이다. 주어진 두께에 대해 철과 같은 자성 재료는 구리나 은과 같은 비자성 재료보다 큰 손실을 가지며, 일반적으로 입사하는 전자파의 주파수가 증가함에 따라 흡수손실이 증가하게 된다. 대개의 방송주파수 대역에 해당하는 주파수를 가지는 전자파의 경우, 흡수손실에 비해 반사손실에 크게 의존하게 된다. 반사손실은 식 (10)으로부터 다음 식(13)을 얻을 수 있다.

$$R(dB) = 20 \log \frac{(1+k)^2}{4k} = 20 \log \frac{(Z_w + Z_m)^2}{4Z_w Z_m} \quad (13)$$

따라서 반사손실은 파동 임피던스  $Z_w$ 와 금속의 특성 임피던스  $Z_m$ 과의 부정합에 의해서 일어남을 알 수 있으며, 부정합이 클수록 반사손실이 커짐을 알 수 있다. 반사손실은 입사하는 전자파의 임피던스에 따라 각기 다른 값을 가진다. 원역장의 경우,  $Z_w$ 는 1이며 따라서 다음의 식(14)가 성립한다.

$$R_p(dB) = 108 + 10 \log \frac{\sigma}{f\mu} \quad (14)$$

여기서  $f$ 는 입사전자파의 주파수(MHz),  $u$ 는 재료의 비전기 전도도,  $\mu$ 는 재료의 비투자율이다.

평면파에 대한 반사손실은 차폐 재료의 비전기 전도도에 비례하며, 낮은 주파수에서 크고 주파수가 증가함에 따라 감소한다. 반면에 근역장에서는 전자파원의 임피던스에 따라 전기장 또는 자기장의 효과가 상대적으로 커지게 되며, 이들 각각의 경우를 따로 구별해서 취급하여야 한다. 주어진 두께에 대해 차폐 재료의 특성 임피던스는 재료의 비전기 전도도에 대한 비투자율의 비에 직접적으로 관계되며, 따라서 입사하는 전자파의 임피던스와 차폐 재료의 임피던스의 차가 커지면 커질수록



반사는 커지고, 좋은 차폐성능을 가지게 된다. 낮은 임피던스를 가지는 근역장의 경우  $Z_w \approx \lambda/2\pi r$ , 평면파에 비해 자기장의 성격이 강하게 나타나며 입사하는 전자파는 다음의 식(15)에 의해 반사된다.

$$R_H(dB) = 74.6 + 10\log\frac{f\sigma r^2}{\mu} \quad (15)$$

여기에서  $r$ 은 전자파원에서 차폐 재료까지의 거리(m)이며 일반적으로 자기장의 차폐는 주파수가 증가하여 평면파가 될 때까지 주파수가 증가함에 따라 증가하여, 낮은 주파수에서 흡수손실과 반사손실 모두 작은 값을 가진다. 그러나 흡수손실은 차폐 재료의 두께를 보다 두껍게 하고, 높은 비투자율을 가지는 재료를 사용함으로써 증가시킬 수 있다. 주파수가 낮아질수록 자성재료에 의해서만 자기장을 차폐할 수 있으며, 높은 주파수에서는 반사손실과 흡수손실 모두 증가하므로 재료의 선택이 그리 중요하지 않다. 높은 임피던스를 가지는 근역장의 경우  $Z_w \approx 2\pi r/\lambda$  평면파에 비해 전기장의 성격이 강하게 나타나며, 입사하는 전자파는 다음의 식(16)에 의해 반사된다.

$$R_E(dB) = 147.7 + 10\log\frac{\sigma}{\mu f^3 r^2} \quad (16)$$

높은 비전기 전도도를 갖는 재료일수록 전기장의 반사손실은 커지며, 따라서 좋은 성능의 전자파 차폐효과를 얻을 수 없다. 그러나 이러한 반사손실은 주파수가 증가함에 따라 줄어들게 된다. 금속 재료의 벽면에서의 임피던스 부정합에 의해서 발생하는 다중반사는 흡수 손실  $A(dB)$ 와 반사손실  $R(dB)$ 의 합의 보정항으로 나타난다. 이러한 보정항은 음수로 나타나며, 따라서 흡수손실과 반사손실의 합으로 나타나는 전자파 차폐효과를 줄이는 역할을 하게 되는데, 이러한 현상은 전기장 및 평면파 차폐효과에 비해 자기장 차폐효과에서 보다 강하게 나타난다. 식(10)으로부터 식(17)을 얻을 수 있으며,

$$B(dB) = 20\log\left[1 - \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^2 e^{-2\gamma t}\right] \quad (17)$$

금소재료의 경우,  $k \gg 1$  이므로, 식(18)이 성립한다.

$$B(dB) = 20\log(1 - e^{-2\gamma t}) = 20\log(1 - e^{-2t/\delta}) \quad (18)$$

따라서 식(18)에서 흡수손실로 나타나는 표피두께와 재료의 두께를 고려하면, 다중반사 보정항  $B(dB)$ 는 흡수손실  $A(dB)$ 로 표현될 수 있으며,  $A(dB) > 15$ 인 경우에는 무시 가능하다.

따라서 전기장 차폐효과는 식(19)가 성립한다.

$$\begin{aligned} SE(dB) &= A(dB) + R(dB) + B(dB) \\ &= 131.4t_{mm} \sqrt{f_{MHz} \mu_r \sigma_r} + 141.7 - 10\log\left(\frac{\mu_r f_{MHz}^3 r_m^2}{\sigma_r}\right) \\ &+ 20\log \left| 1 - \frac{(Z_w/Z_m - 1)^2}{(Z_w/Z_m + 1)^2} \cdot 10^{-A/10} \cos 0.23A - j \sin 0.23A \right| \end{aligned} \quad (19)$$

낮은 주파수에서 흡수손실이 매우 작으나 반사손실이 크므로 전체적으로 높은 전자파 차폐효과를 가지고, 주파수가 증가함에 따라 흡수손실에 의한 기여도가 커지므로 쉽게 높은 전자파 차폐효과를 얻을 수 있다.

마찬가지로 앞의 식들로부터 평면파 차폐효과는 식(20)이 성립하며,

$$\begin{aligned} SE(dB) &= A(dB) + R(dB) + B(dB) \\ &= 131.4t_{mm} \sqrt{f_{MHz} \mu_r \sigma_r} + 108.1 - 10\log\left(\frac{\mu_r f_{MHz}}{\sigma_r}\right) \\ &+ 20\log \left| 1 - \frac{(Z_w/Z_m - 1)^2}{(Z_w/Z_m + 1)^2} \cdot 10^{-A/10} \cos 0.23A - j \sin 0.23A \right| \end{aligned} \quad (20)$$

전기장 차폐효과와 같은 주파수 의존성을 가진다. 자기장 차폐효과는 다음 식(21)이 성립한다.

$$SE(dB) = A(dB) + R(dB) + B(dB)$$

$$= 131.4t_{mm} \sqrt{f_{MHz} \mu_r \sigma_r} + 74.6 - 10 \log \left( \frac{\mu_r}{f_{MHz} \sim \sigma_r r_m^2} \right)$$

$$+ 20 \log \left| 1 - \frac{(Z_w/Z_m - 1)^2}{(Z_w/Z_m + 1)^2} \cdot 10^{-A/10} \cos 0.23A - j \sin 0.23A \right| \quad (21)$$

따라서 저주파에서의 차폐가 매우 어려움을 알 수 있는데, 그 이유는 전기장 및 평면파의 경우와 달리 저주파대역에서 반사손실이 매우 작으므로 전체적인 차폐효과를 크게 키울 수 없기 때문이며, 또한 흡수손실도 비교적 작기 때문에 다중반사에 의한 보정항이 음의 값으로 기여하기 때문이다.



### 제 3 장 실험 방법

본 실험은 기본적으로 아래의 Fig.4에 개략적으로 나타낸 순서로 진행되는 것이다. 구체적인 실험 방법을 기술하면 다음과 같다.

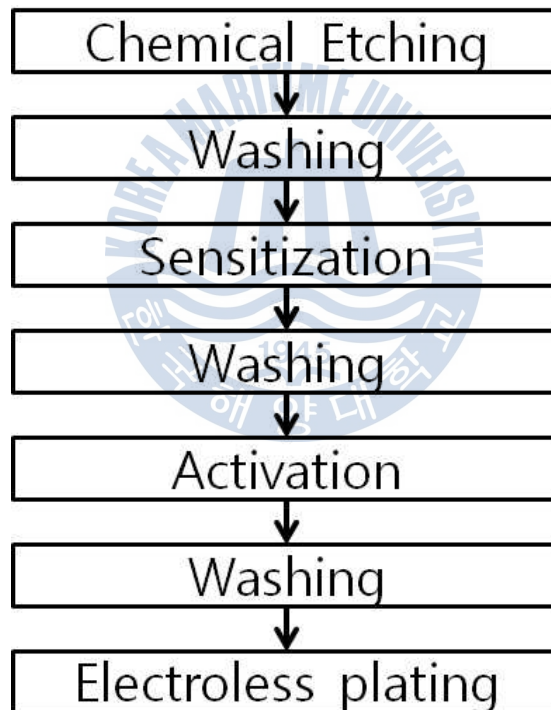


Fig. 4 Flow chart of Electroless plating process

### 3.1 재료

본 연구에서 사용한 유연성 실리콘고무로는 몰딩용 열경화형 SH0010U(KCCCo.)를 선정하였고 가로, 세로 및 두께는 80x80x1 mm인 시트를 제작하여 사용하였다. 시약으로는 황산(Sulfuric Acid,  $H_2SO_4$ ), 질산(Nitric Acid,  $HNO_3$ ), 염화주석(II)(Tin(II) Chloride Anhydrous,  $SnCl_2$ ), 염화수소(Hydrochloric Acid,  $HCl$ ), 염화팔라듐(II)(Palladium(II) Chloride,  $PdCl_2$ ), 염화니켈(Nickel Chloride,6-Hydrate,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ), 차아인산 나트륨(Sodium phosphinate monohydrate,  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ), 글리신(Glycine,  $H_2NCH_2COOH$ ), 염화암모늄(Ammonium Chloride,  $NH_4Cl$ ), 수산화칼륨(Potassium hydroxide,  $KOH$ )를 사용하였다. 또한 모든 실험에는 증류수(distilled water)가 사용되었다.

### 3.2 전처리

#### 3.2.1 화학적 에칭

무전해도금 과정에서 도금 금속과 피도금체 표면 간에 결합력을 가질 수 있도록 화학적 에칭(Chemical etching)을 실시하였다. 화학적 에칭이 끝난 다음 증류수를 이용하여 세척한다.

실험에서 사용된 화학적 에칭 액의 조성은 Table.2와 같다.

**Table 2** Compositions and concentration of chemical etching solution

Compositions	Concentration	Time
$H_2SO_4$	10%	30min
$HNO_3$	30%	

### 3.2.2 민감화 처리

무전해도금의 화학적인 원리는 도금액 중에 존재하는 금속이온을 기지상에 환원석출 시켜주는 방법이므로 무전해 도금되어야 할 실리콘 고무 재료 표면에 도금반응에 적합한 환원제용액을 처리 해 주는 것이 필요하다. 이러한 환원제 처리는 일반적으로 도금산업에서 민감화(Sensitization)이라 불린다. 민감화처리 과정이 끝난 다음 증류수를 이용하여 세척을 실시한다.

실험에서 사용된 민감화처리 액의 조성은 Table.3과 같다.

**Table 3** Compositions and concentration of sensitization solution

Compositions	Concentration	Time
SnCl <sub>2</sub>	0.1 M	30min
HCl	0.1 M	

### 3.2.3 활성화 처리

도금금속의 성장 핵이 되고, 도금반응의 촉매로 작용하는 미립자를 피도금체 표면에 부착시킴으로써 자동적으로 도금반응을 일으키고, 도금피막의 밀착성을 증진시키는 조작용이 요구된다. 본 실험에서는 니켈도금의 촉매금속으로 널리 사용되고 있는 팔라듐(Pd)을 사용하여 활성화(activation)액을 제작하였다. 활성화처리 과정이 끝난 다음 증류수를 이용하여 세척한다.

실험에서 사용된 활성화처리 액의 조성은 Table.4와 같다.

**Table 4** Compositions and concentration of activation solution

Compositions	Concentration	Time
PdCl <sub>2</sub>	0.01 M	30min
HCl	0.2 M	

### 3.3 도금용액 제조

본 연구에서는 증류수에 염화니켈, 차아인산 나트륨, 글리신, 염화암모늄을 기본으로 하여 전자저울로 계량하여 용해시켰다. 잘 용해된 도금 용액에 KOH 용액을 첨가하여 pH를 조절하였다. 이후 추가적으로 KOH는 첨가하지 않았다.

실험에서 사용된 도금 용액의 조성은 Table.5와 같다.

**Table 5** Compositions and concentration of Electroless nickel plating solution

Compositions	Concentration
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	35g/l
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	25g/l
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	7g/l
NH <sub>4</sub> Cl	30g/l
KOH	0.8M

### 3.4 도금 실험

본 연구에서는 온도와 pH 환경에 변화를 주어 실험하였다. pH meter를 이용하여 KOH로 pH 초기 값을 설정하여 도금을 실시하였다. 또한 가열기를 이용하여 온도의 변화를 설정하여 실험하였다. 도금이 끝난 시편은 증류수를 이용하여 세척 후 24시간 자연 건조를 실시한다.

실험에서 사용된 도금 용액의 환경은 다음 Table.6과 같다.

**Table 6** Condition of Electroless nickel plating solution

Condition	
초기 pH	3.9
Temperature	60~90°C
변화 pH	5~8
Time	20~30min
자연 건조	24H

## 3.5 전도성 시트의 물성 분석

### 3.5.1 결정상 분석

본 실험에서 합성된 도금 막의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기(x-ray diffractometer, XRD,  $K\alpha$ )를 사용하였다.

### 3.5.2 표면 특성 및 단면 분석

무전해 도금과정을 거쳐 제조된 전도성 시트의 표면 특성 및 단면을 분석하기 위하여 주사전자현미경((field emission) scanning electron microscope, (FE)SEM)을 이용하였다.

### 3.5.3 접착력 측정

도금된 시편의 부착력을 측정하기 위하여 ASTM 3359~93 (Standard Test Method for measuring Adhesion by Tape Test)를 이용하였다. 3M scotch cellophane Film tape #610을 사용하여 25x35 mm 사이즈로 부착력을 측정하였다. 이 때 도금된 시편의 부착력과 유연성을 알아보기 위해서 1.5배 인장변형 후 복원된 표면에 부착력 시험을 실시하였다. 테이프를 부착한 후 체중을 가해 고르게 누른 후 제거하여 벗겨져 나오는 형태를 관찰하였다.

### 3.5.4 전도성 분석

도금된 전도성 시트의 전기적 특성을 알아보기 위하여 도금된 시편표면에 4-단자 면 저항 측정기(4-point-probe)를 사용하여 면 저항을 측정하였다.



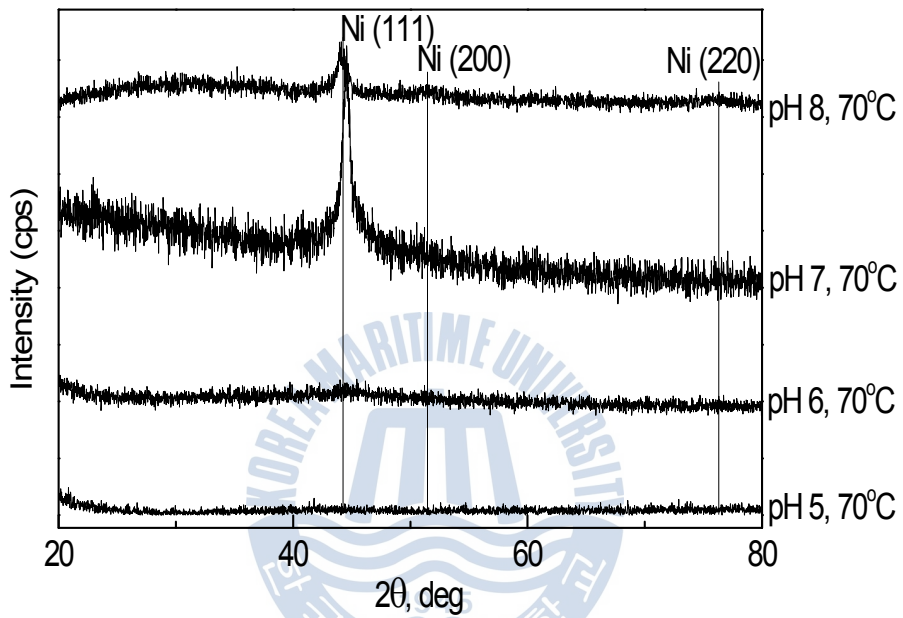
## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 조건에 따른 XRD 분석

pH와 온도에 따른 각각의 전도성 시트를 XRD 분석한 결과를 Fig.5와 6에 나타내었다. 니켈 peak의 강도로 니켈 결정상의 합성 정도를 비교할 수 있었다.

Fig.5에서는 70℃라는 공통된 조건에서 pH가 낮은 5,6에서는 Ni peak을 볼 수 없지만 pH 7로 높여서 실험을 하였을 때 높은 강도의 Ni peak을 볼 수 있다. 이후 pH를 8로 증가하였더니 다시 Ni peak의 강도가 줄어드는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 pH 7에서 좋은 도금 막을 형성하였다는 것을 알 수 있다.

Fig.6에서는 pH 7에서 온도에 변화를 주어 전도성 시트를 제작하였다. 60℃에서부터 미미하게 Ni peak을 관찰 할 수 있었다. 이후 70℃에서 가장 높은 강도의 Ni peak이 측정되었고, 이후 온도를 80℃, 90℃로 증가하였더니 Ni peak이 측정되지 않았다. 이 결과 70℃에서 가장 좋은 도금 막을 형성하였다는 것을 알 수 있었다.



**Fig. 5** XRD patterns of Electroless nickel plated silicone rubbers obtained different pH conditions at 70°C

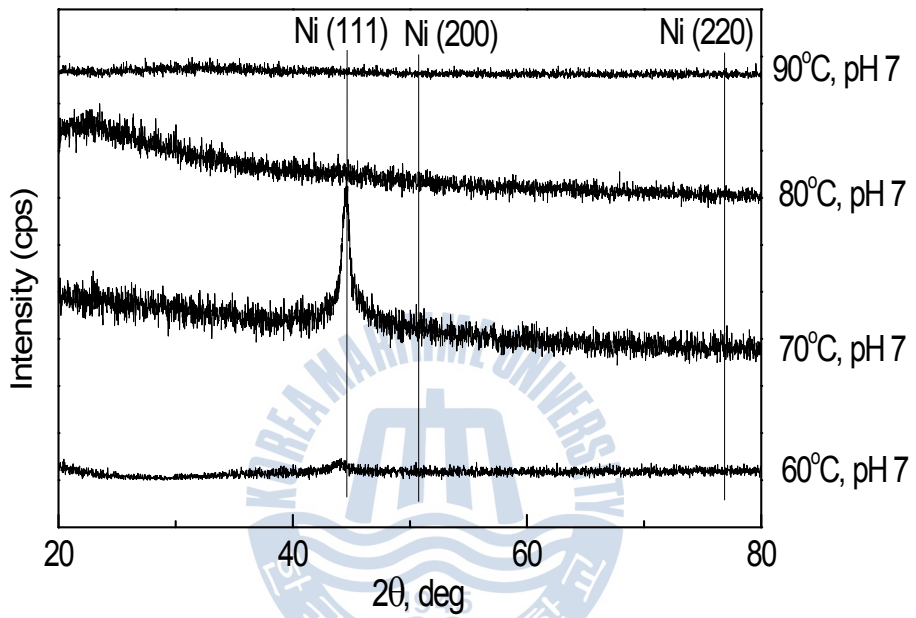
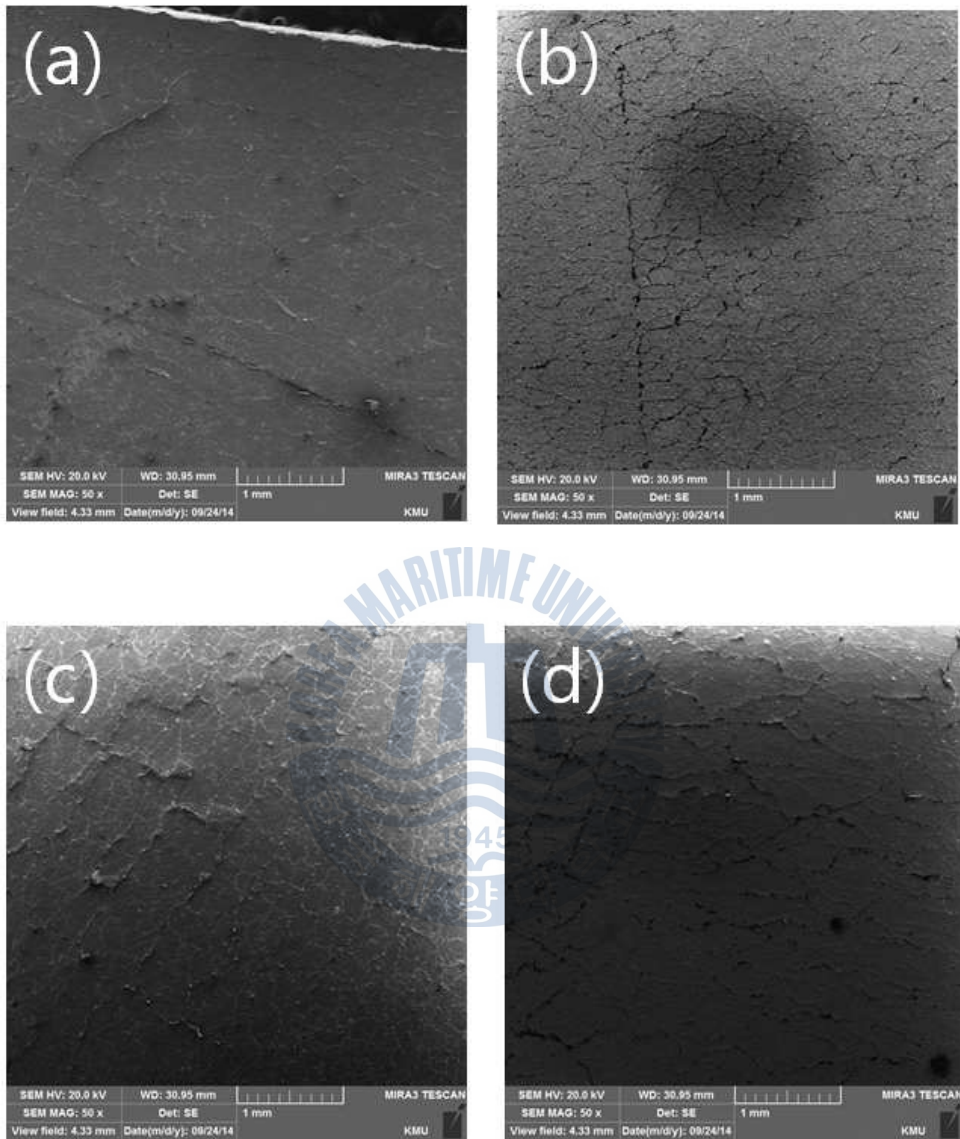


Fig. 6 XRD patterns of Electroless nickel plated silicone rubbers obtained different temperature at pH 7

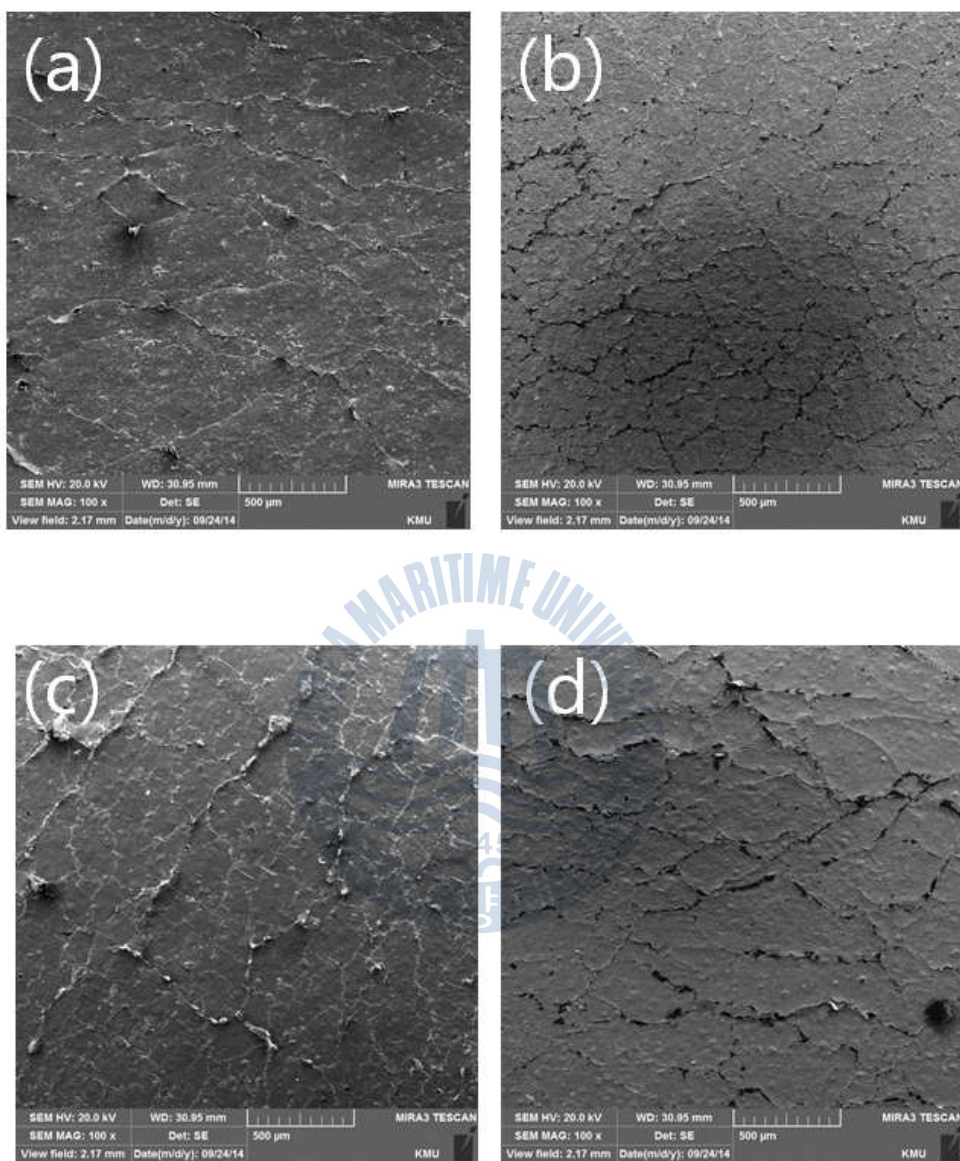
## 4.2 조건에 따른 표면 및 단면 분석

SEM을 이용하여 각 조건별로 표면과 단면 사진을 분석하였다. 각 조건별 사진을 통해서 차이점을 관찰할 수 있다. 다음은 pH 5 ~ 8까지의 SEM 표면 분석을 Fig.7 ~ Fig.15에 나타내었다. pH 5에서 pH가 증가할수록 작은 알갱이들이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 균열의 크기는 각 조건마다 존재하고 있다. 고배율로 관찰 하였을 때 pH가 증가할수록 균열이 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 60°C ~ 90°C까지의 SEM 표면 분석은 Fig.16 ~ Fig.24에 나타내었다. 온도에 관계없이 전체적으로 균열을 관찰 할 수 있었다. pH가 증가할 때 생긴 알갱이 또한 온도에 따라 다른 모습을 보여주는 것을 알 수 있었다. 온도가 올라갈 때 증가하는 모습을 보이다가 80°C를 넘어가면서 다시 감소하는 모습을 관찰 할 수 있었다. 다음으로는 단면을 비교 분석하였다. pH 5, 60°C인 경우에는 단면을 관찰하기 어려울 정도로 도금막이 얇게 형성된 것을 알 수 있었다. 반면 다른 조건들의 단면을 관찰하였을 때 비슷한 두께로 도금이 형성되었다고 관찰 할 수 있었다. (Fig.25 ~ Fig.30)



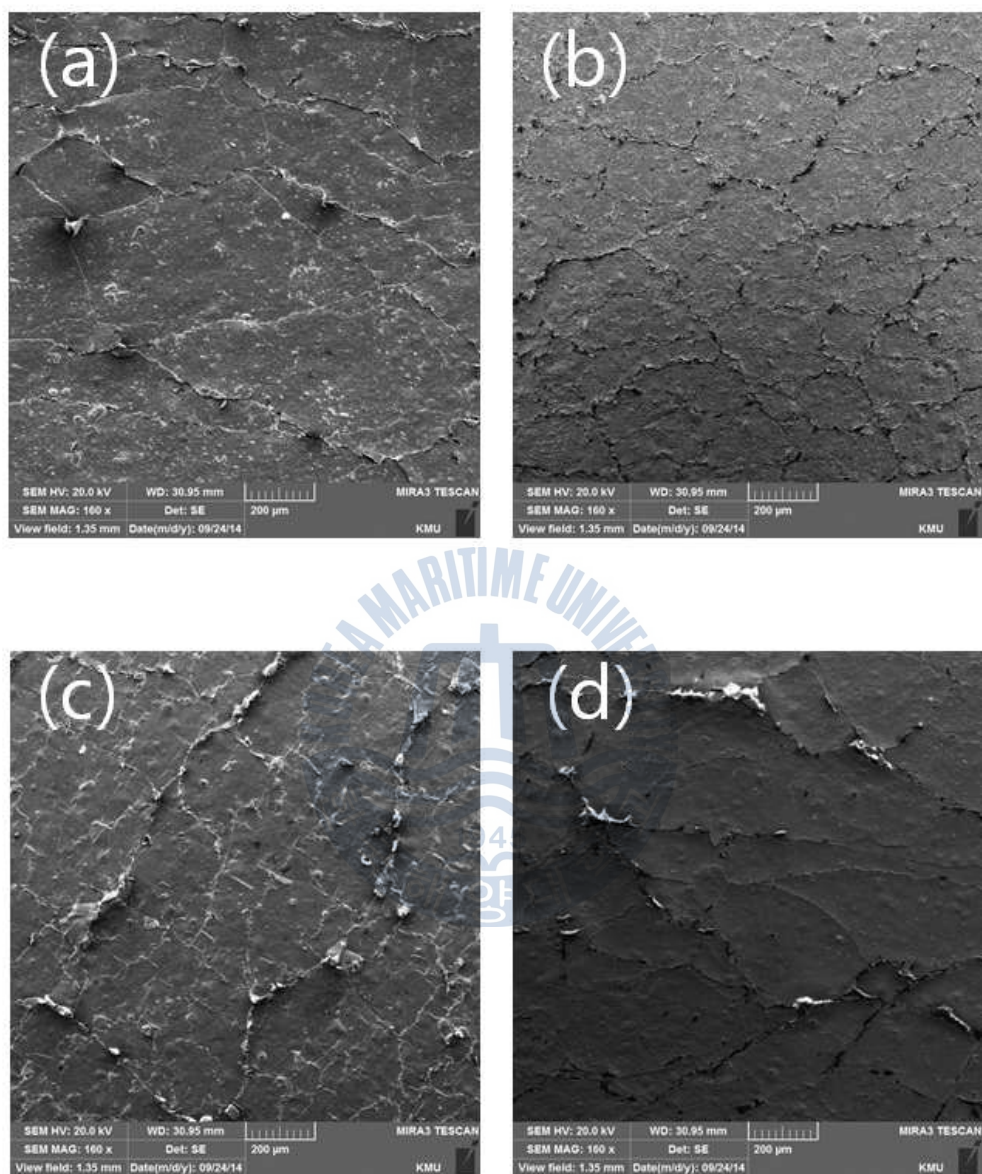
**Fig. 7** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70 °C (scale : X50)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



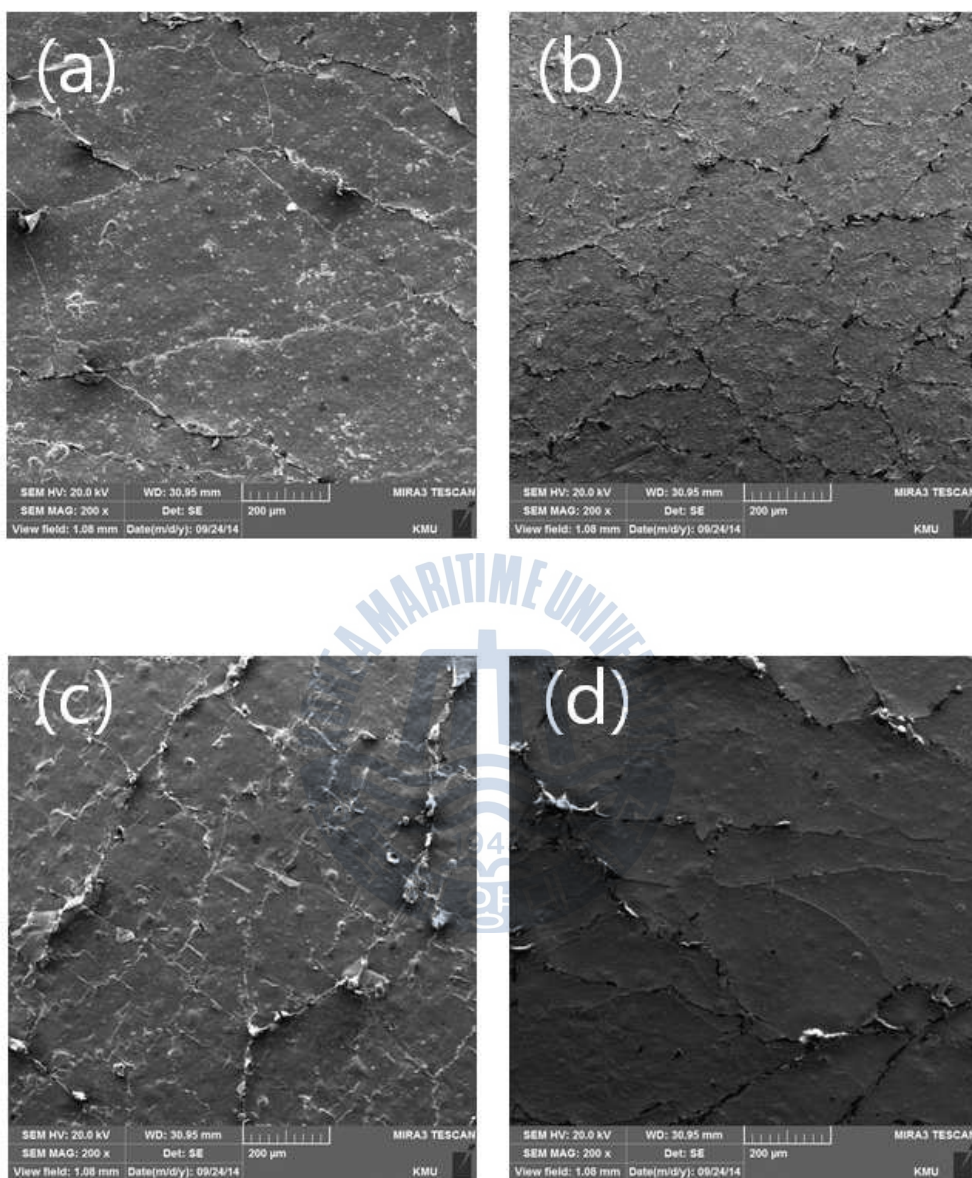
**Fig. 8** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X100)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



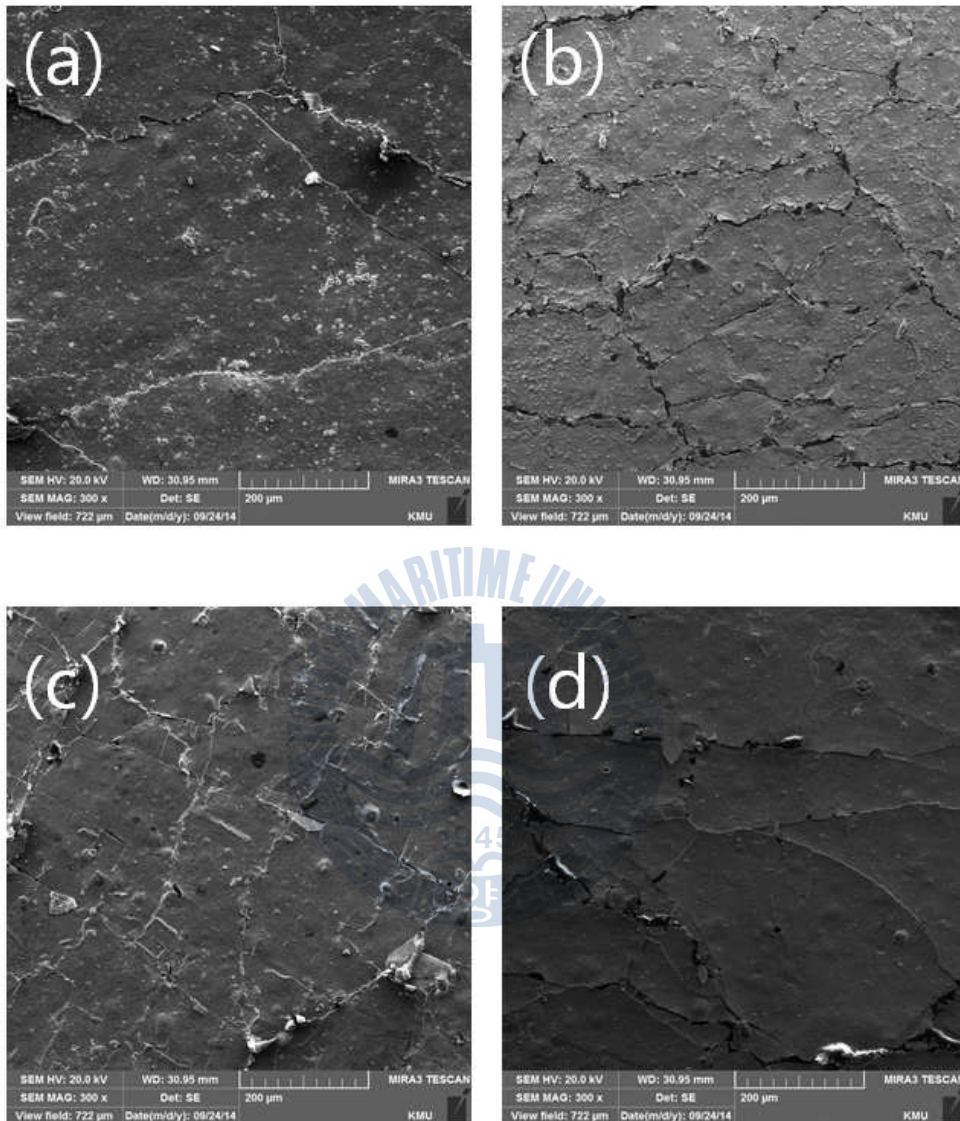
**Fig. 9** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X150)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



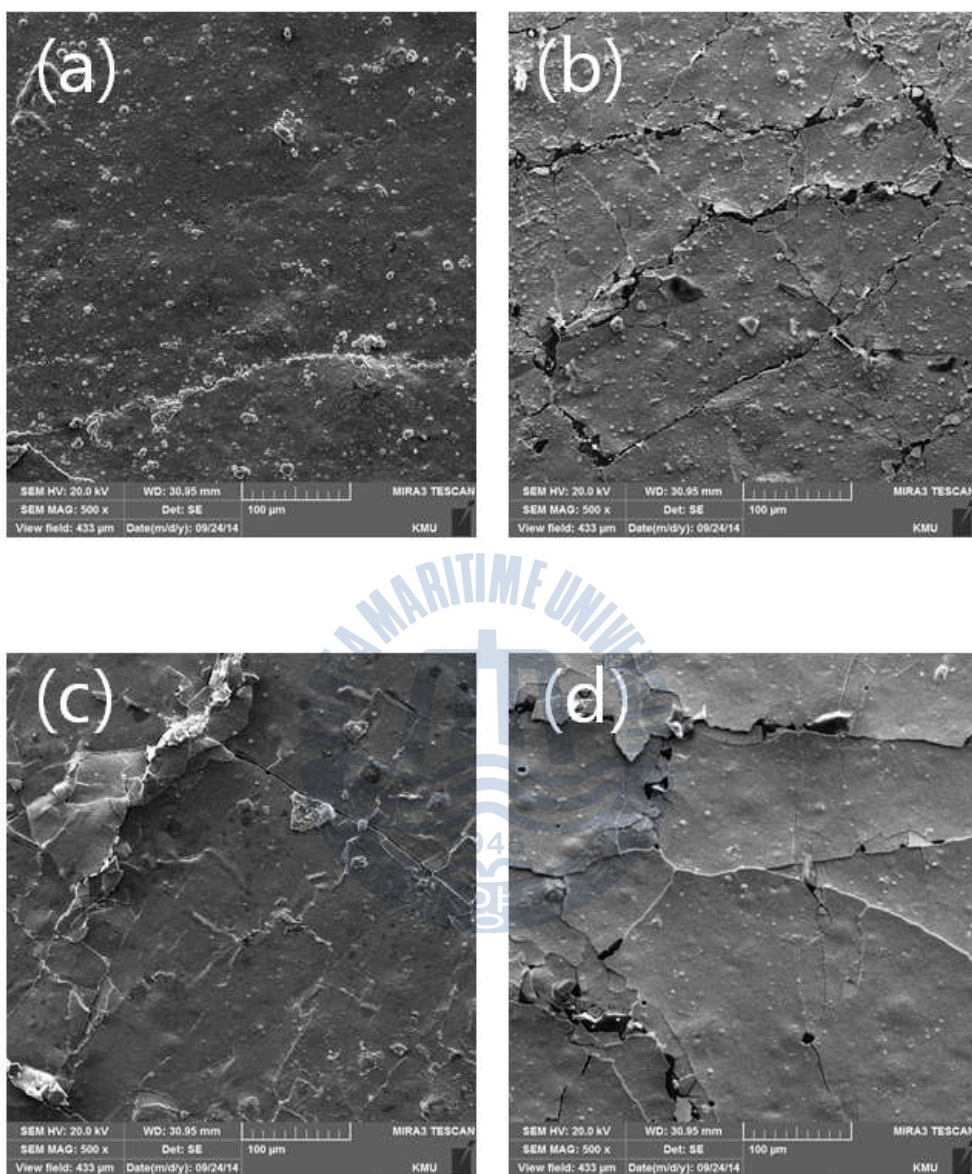
**Fig. 10** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X200)  
(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



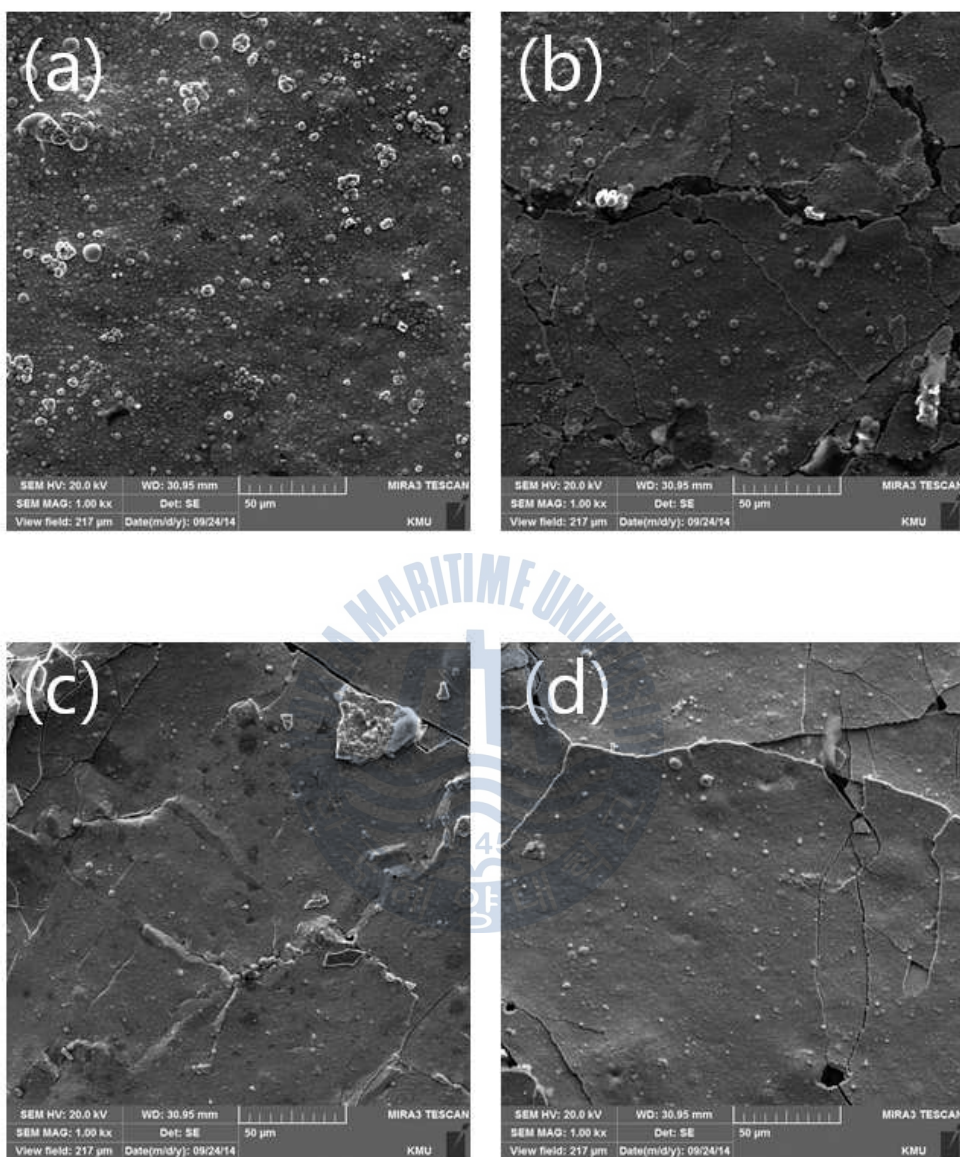


**Fig. 11** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X300)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8

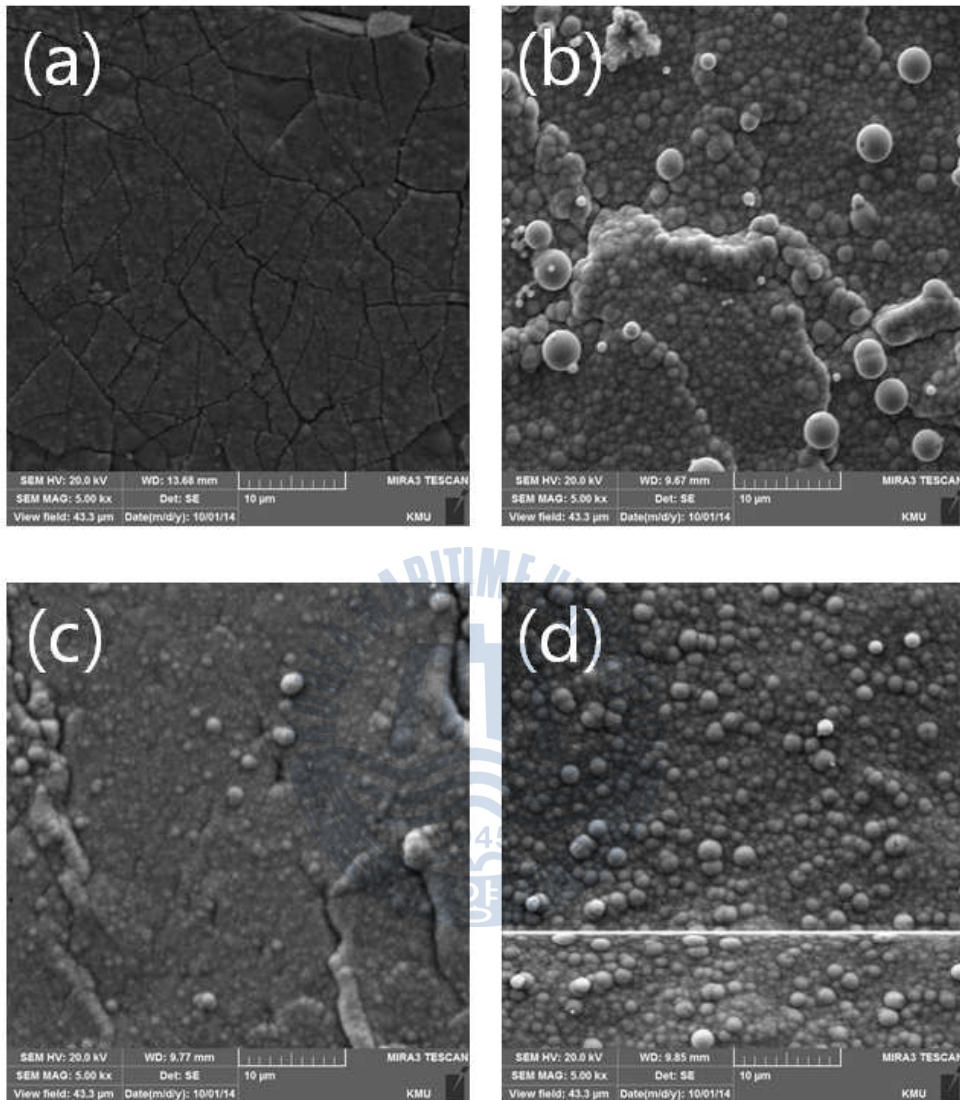


**Fig. 12** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X500)  
(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



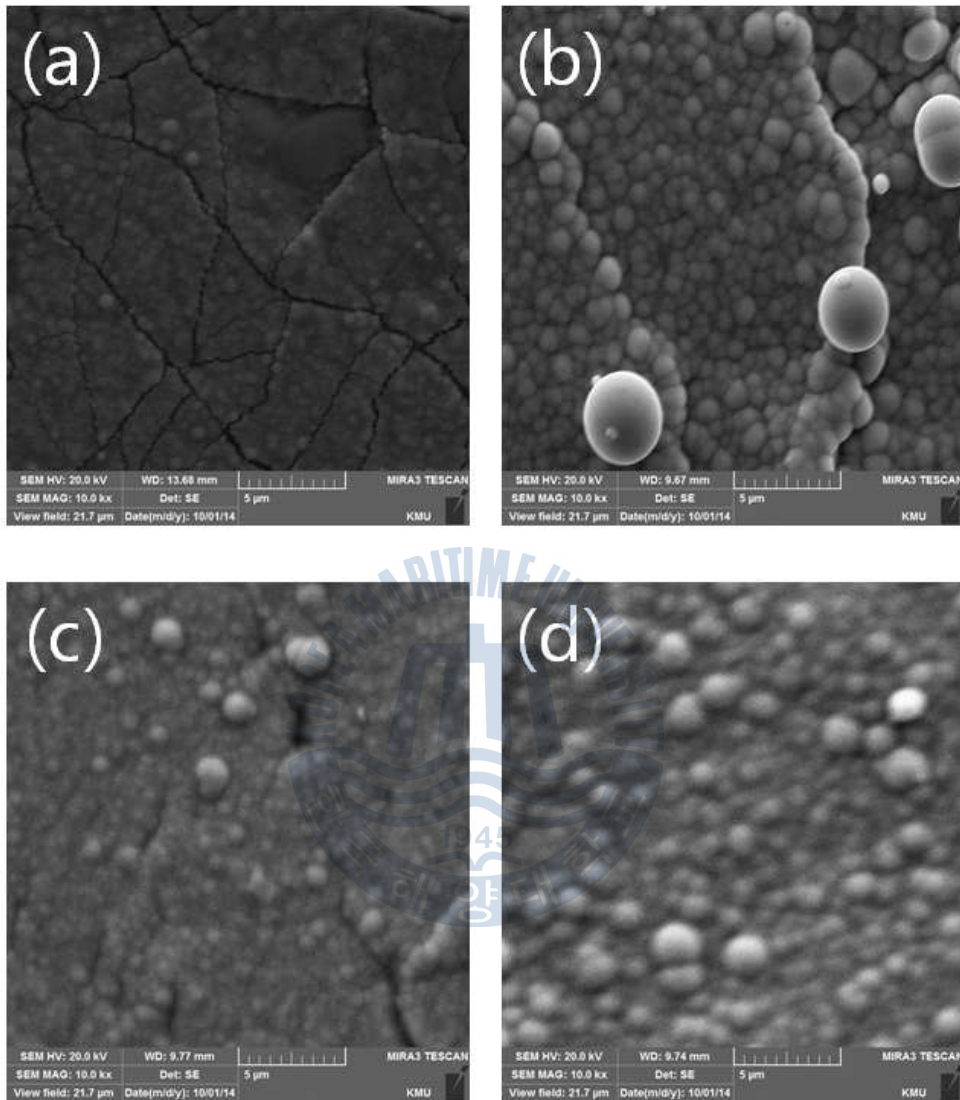
**Fig. 13** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X1k)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



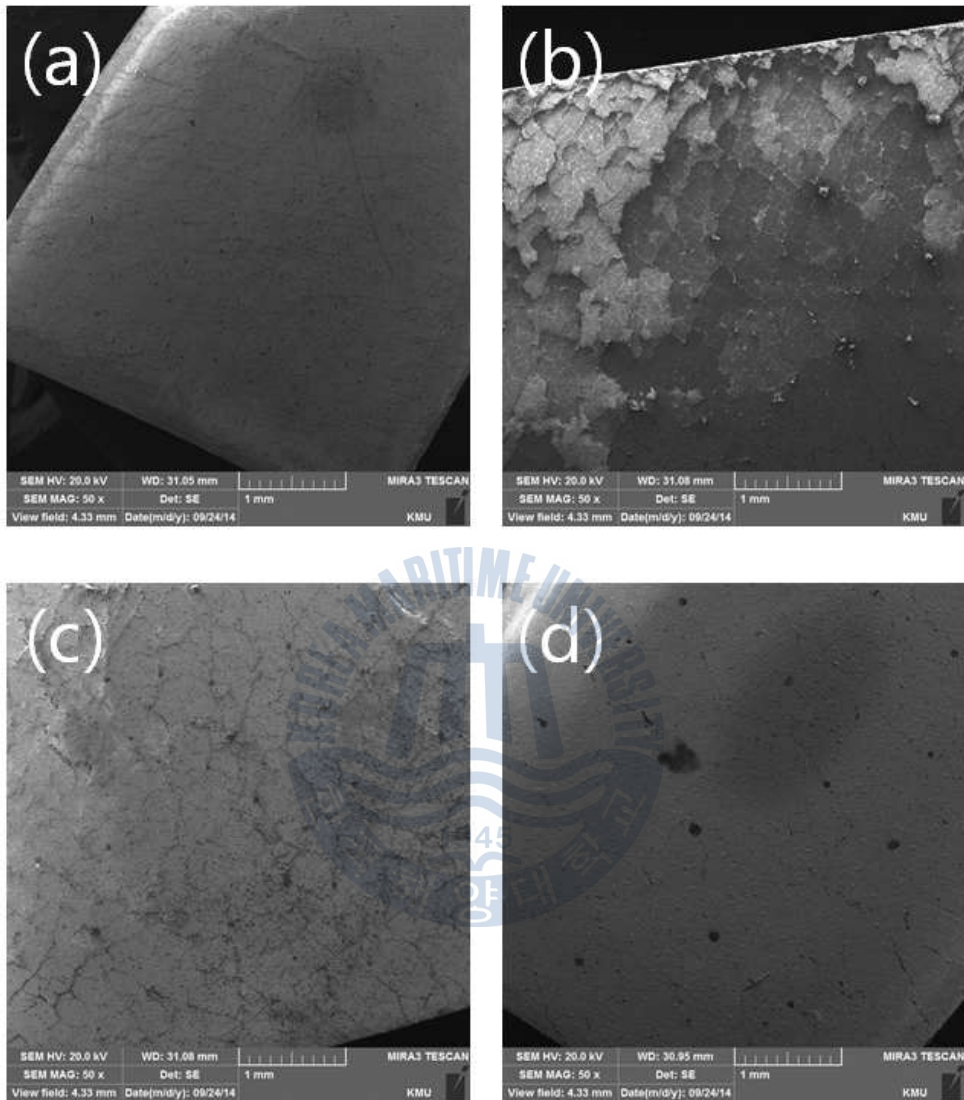
**Fig. 14** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X5k)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



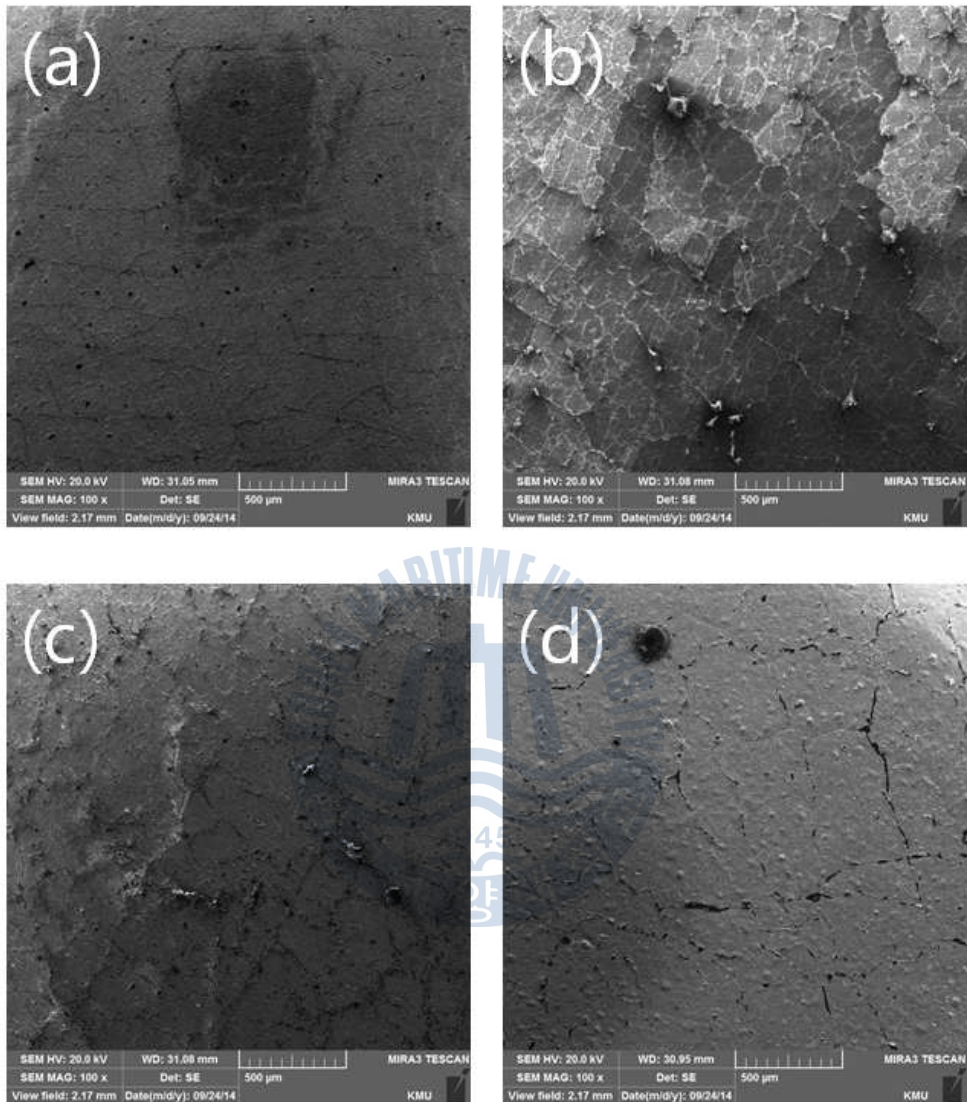
**Fig. 15** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH condition at 70°C (scale : X10k)

(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8



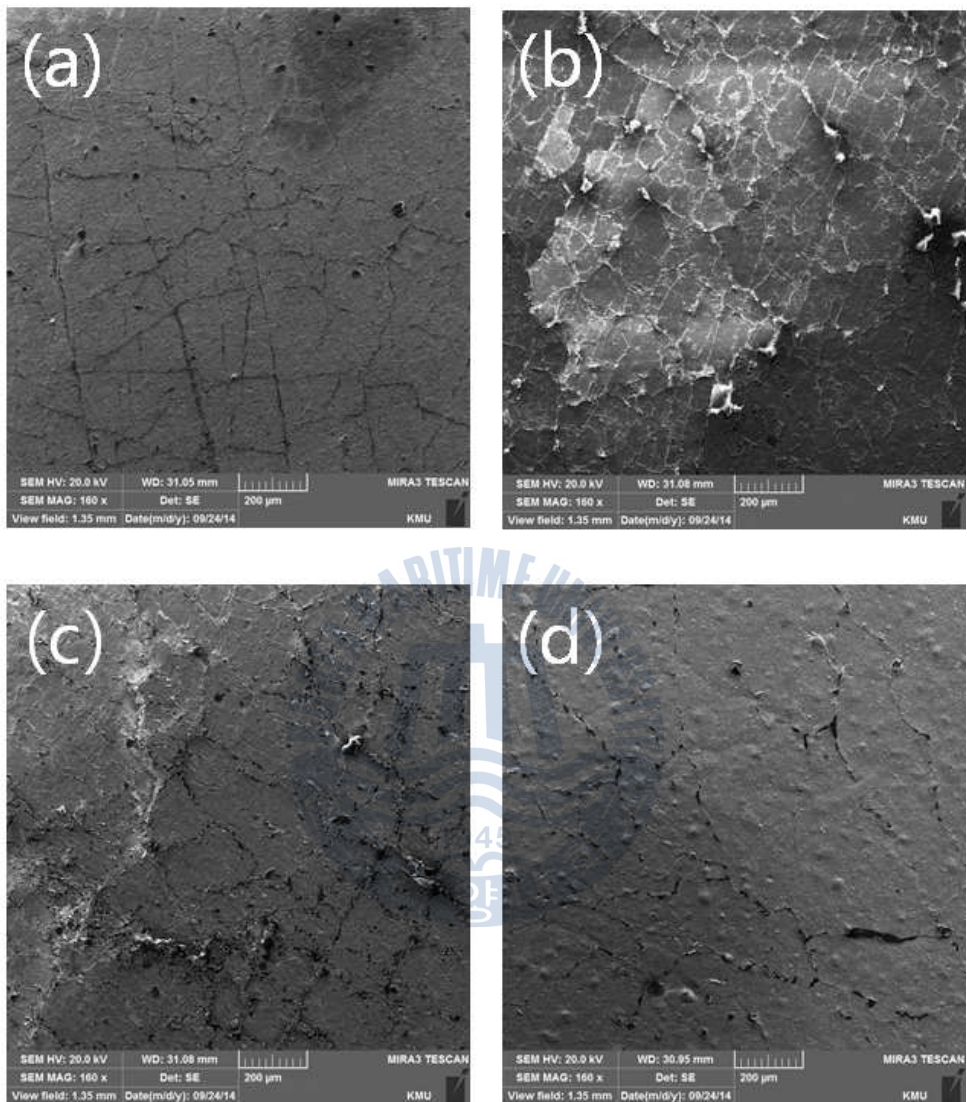
**Fig. 16** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X50)

(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



**Fig. 17** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X100)

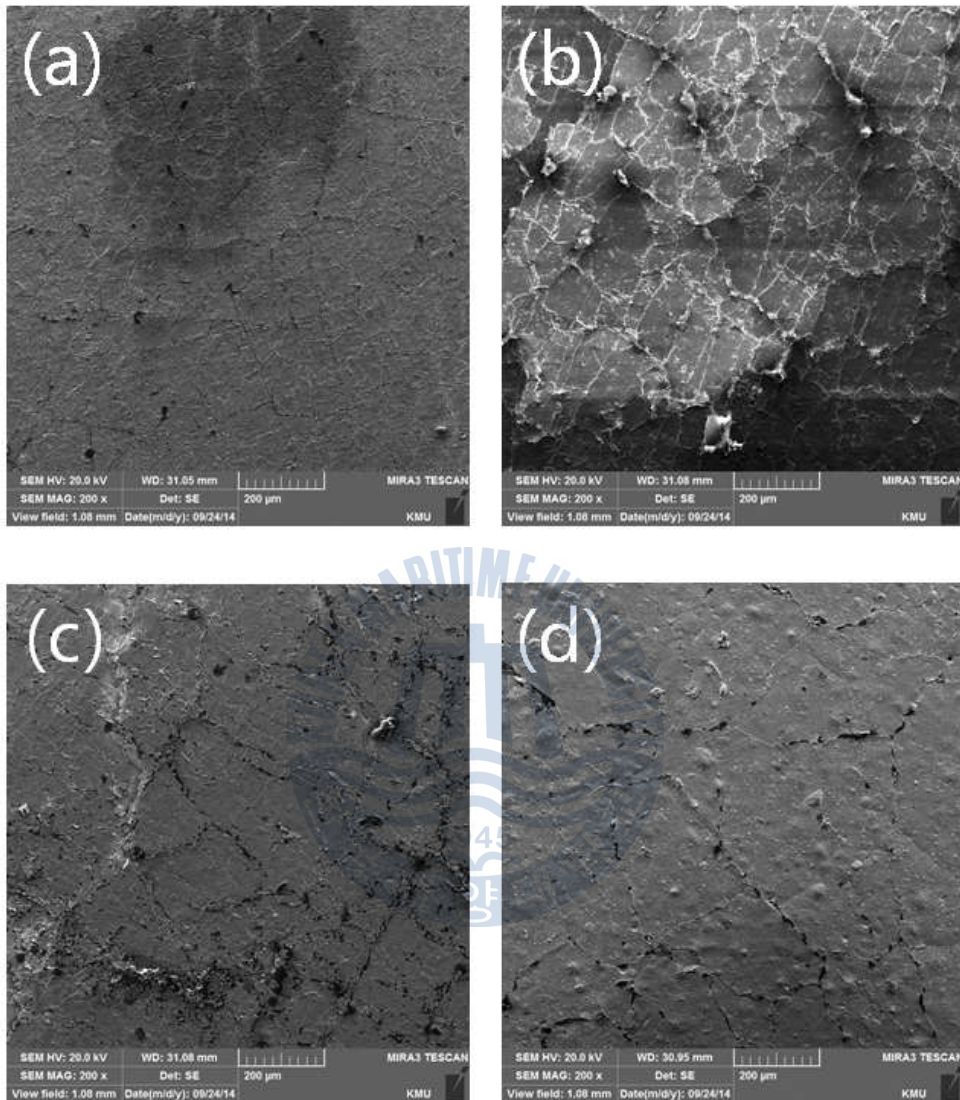
(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



**Fig. 18** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X150)

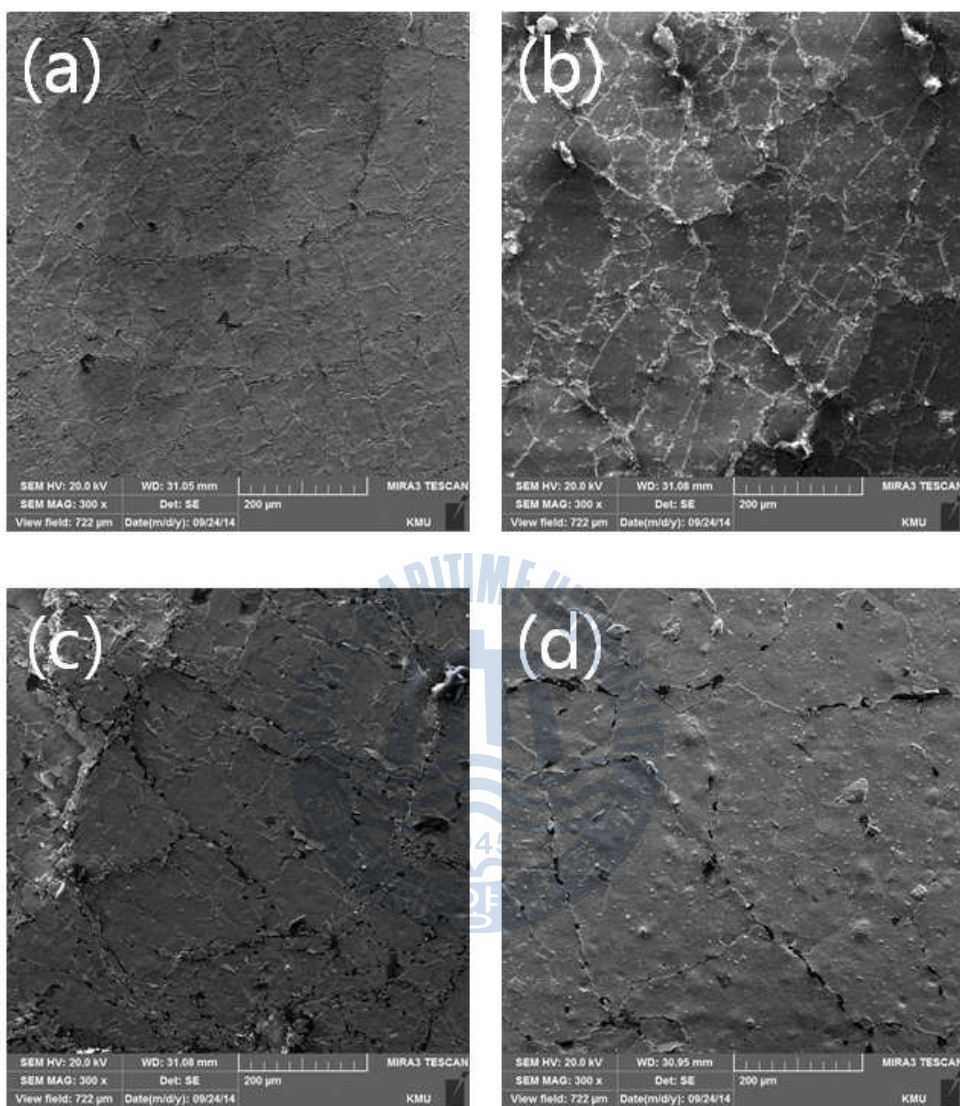
(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C





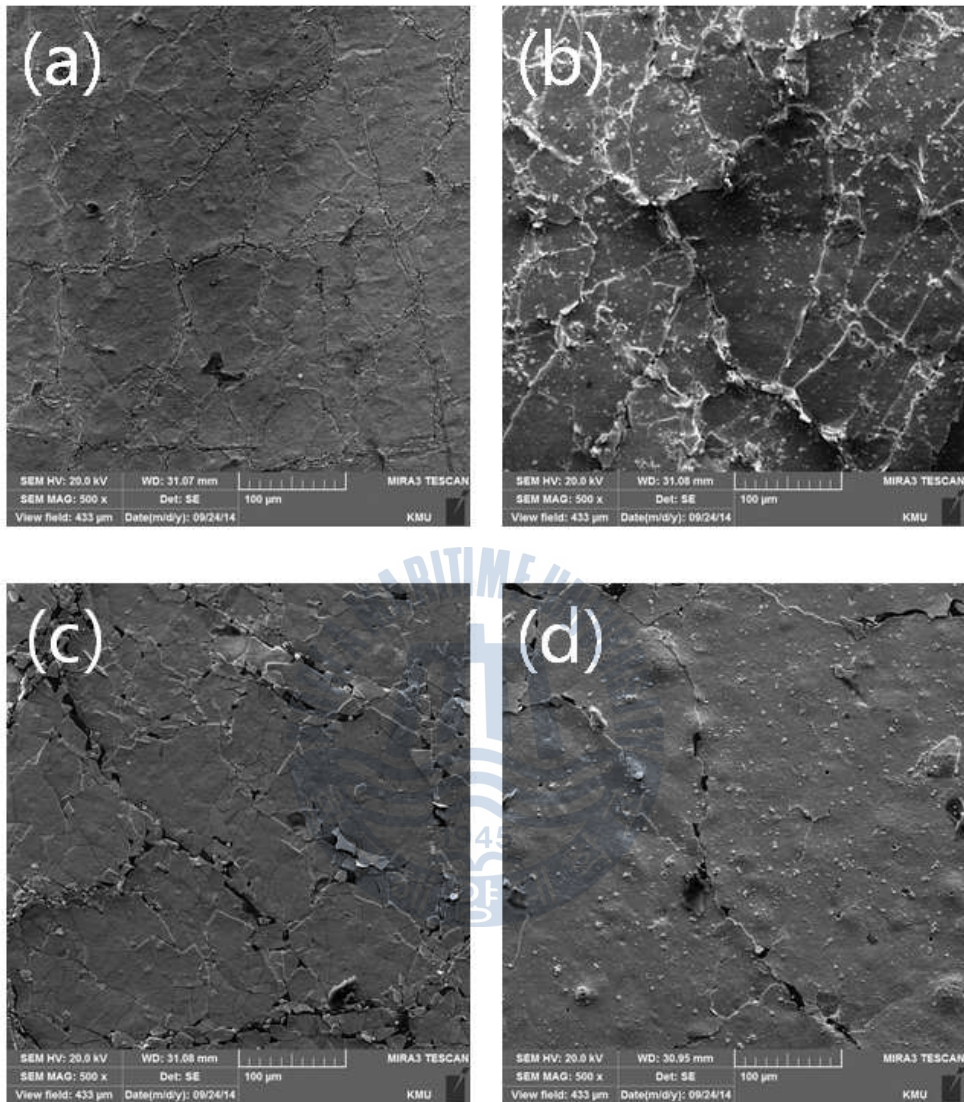
**Fig. 19** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X200)

(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



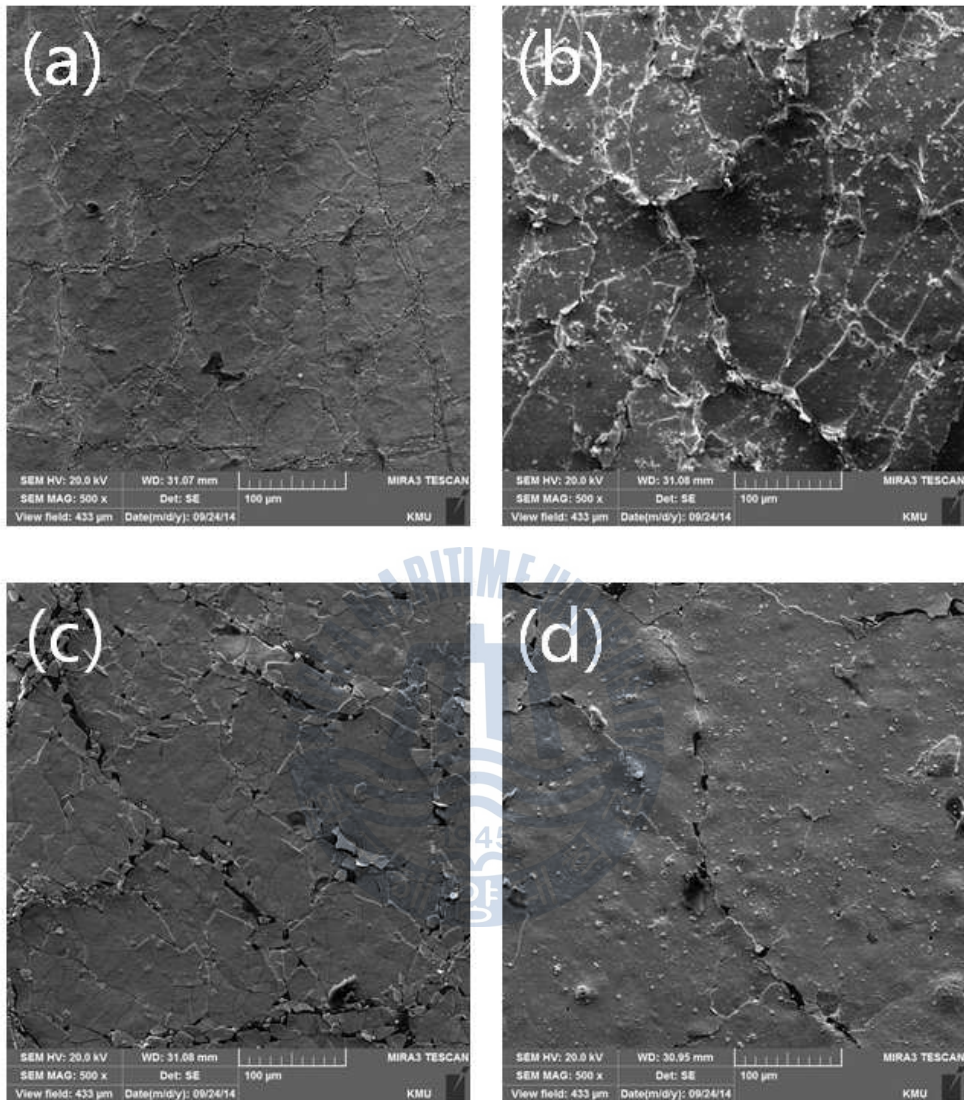
**Fig. 20** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X300)

(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



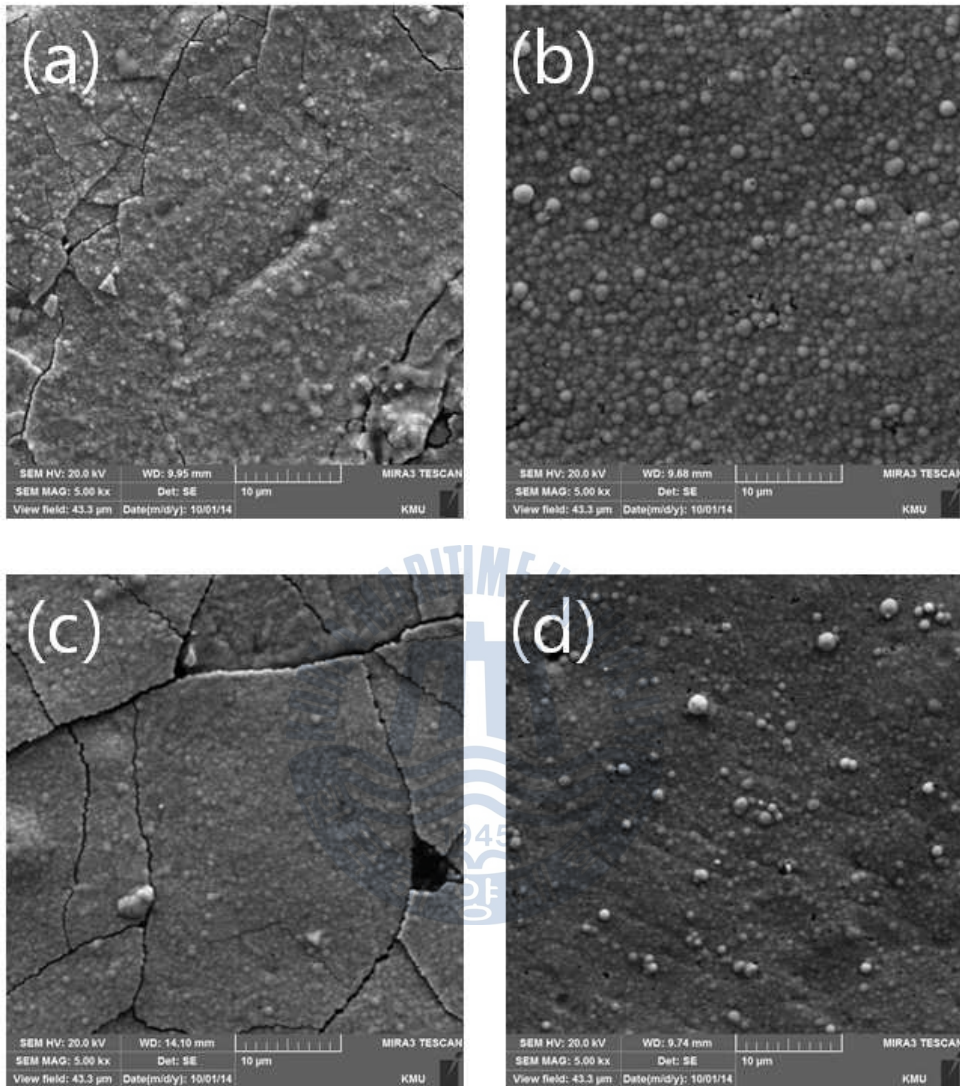
**Fig. 21** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X500)

(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



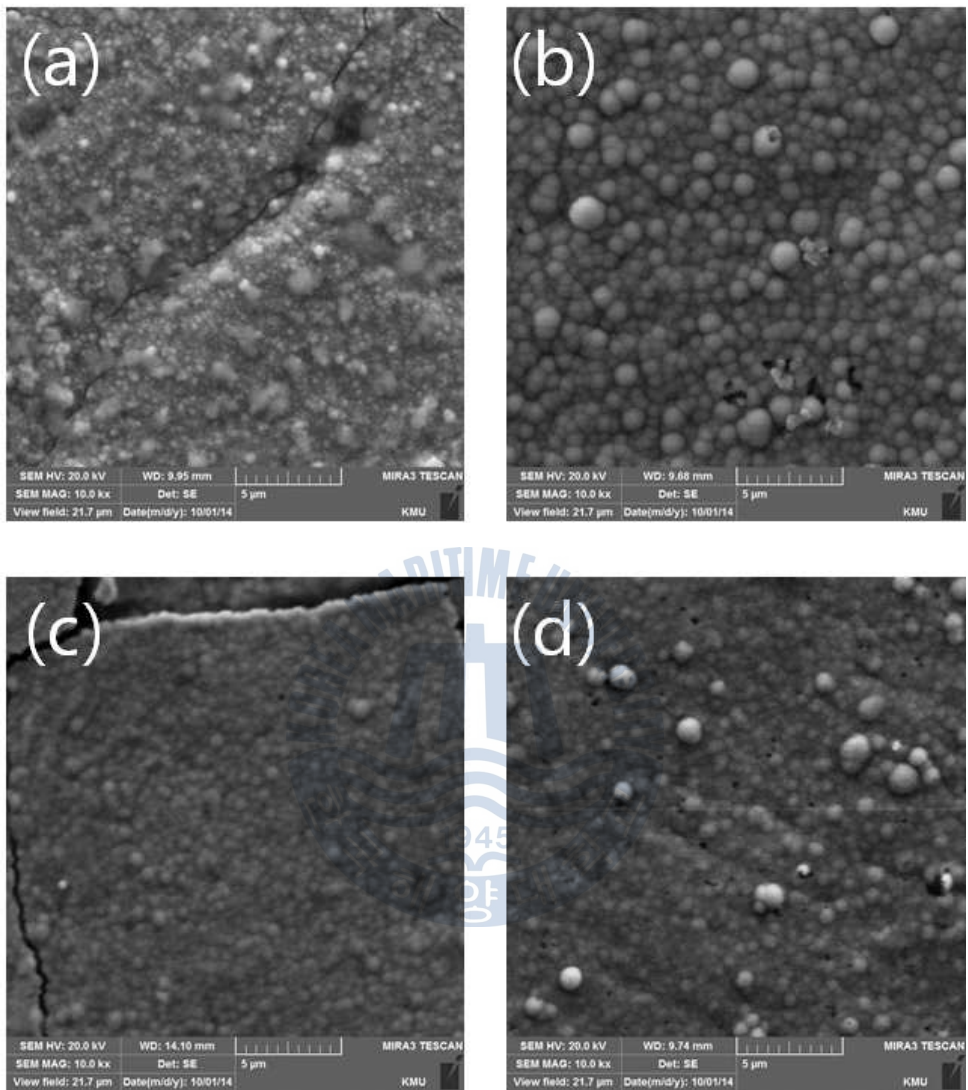
**Fig. 22** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X1k)

(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C

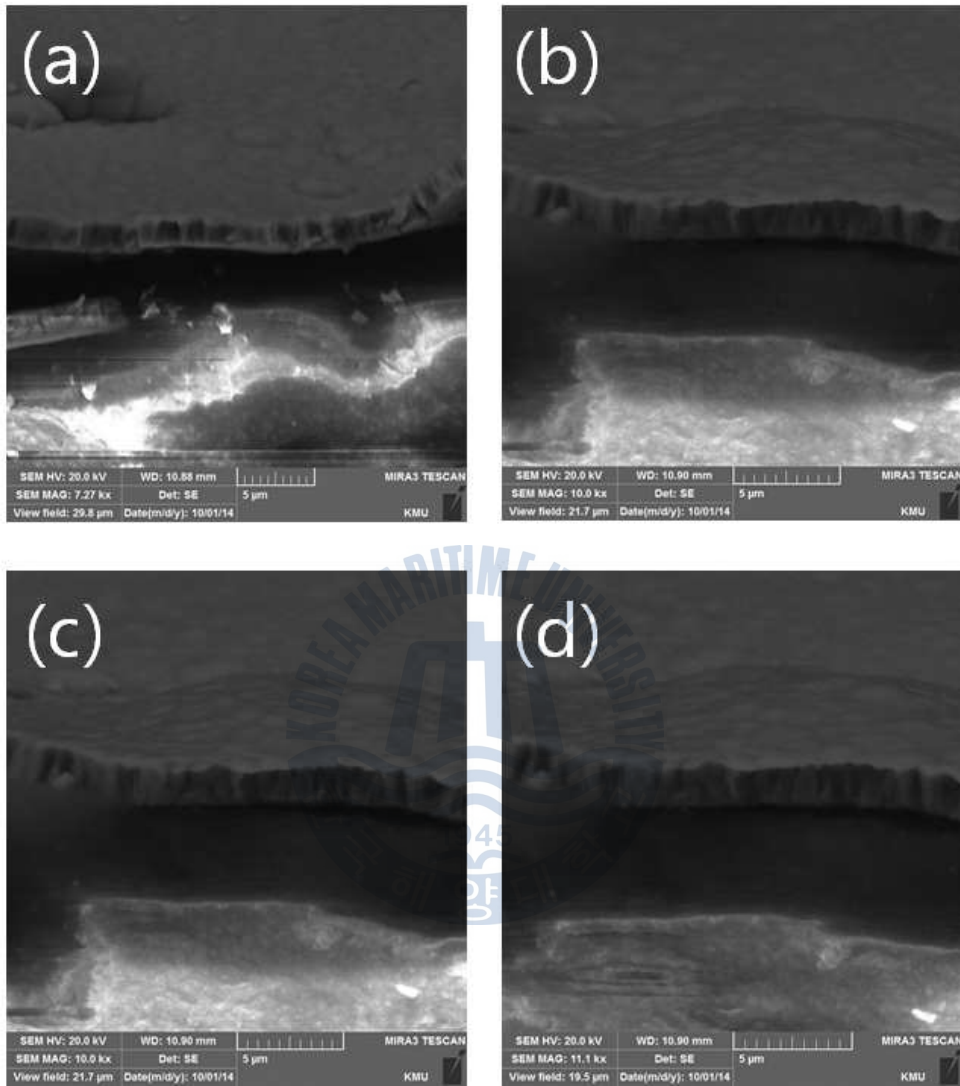


**Fig. 23** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X5k)

(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



**Fig. 24** SEM surface morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7 (scale : X10k)  
(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C



**Fig. 25** SEM cross-sectional morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at pH 6 and 70°C

(a) X7270, (b),(c) X10k, (d) X11.1k

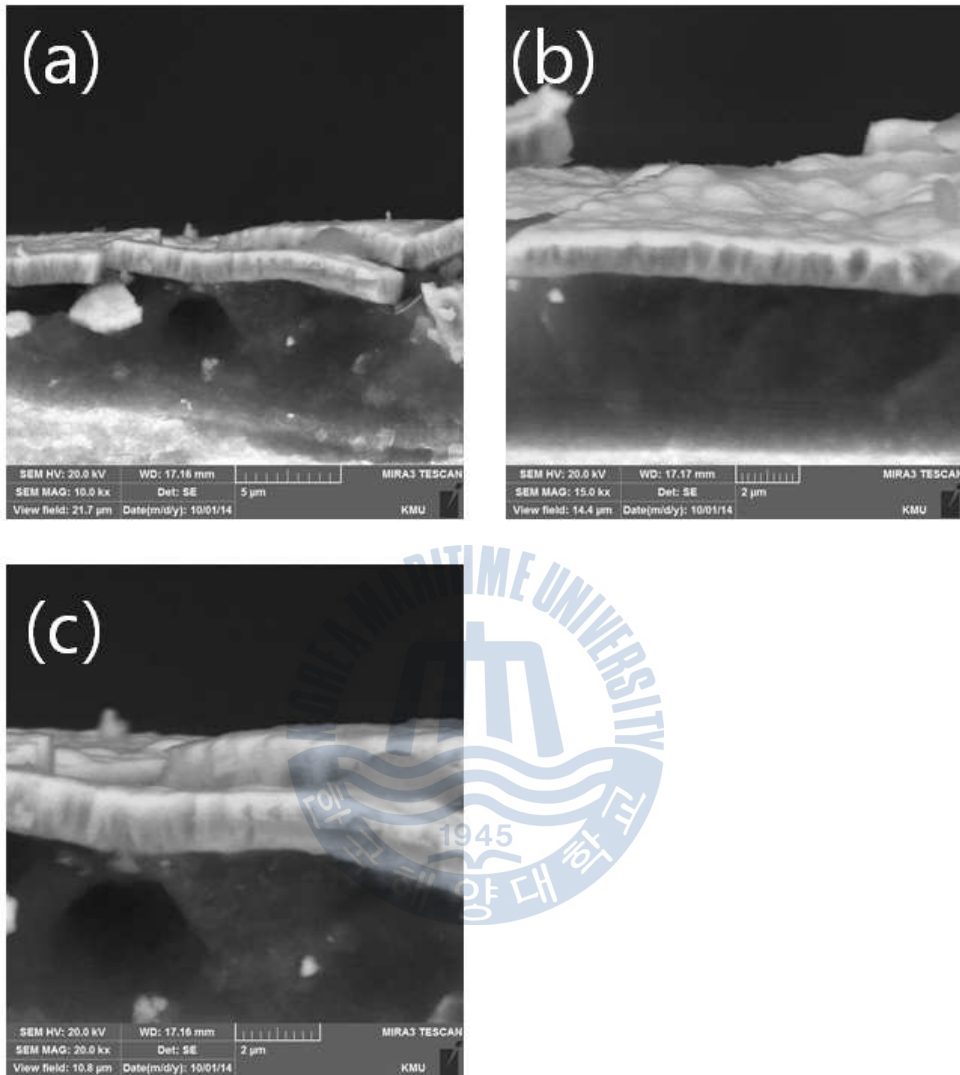


Fig. 26 SEM cross-sectional morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at pH 7 and 70°C

(a) X10k, (b) X15k, (c) X20k



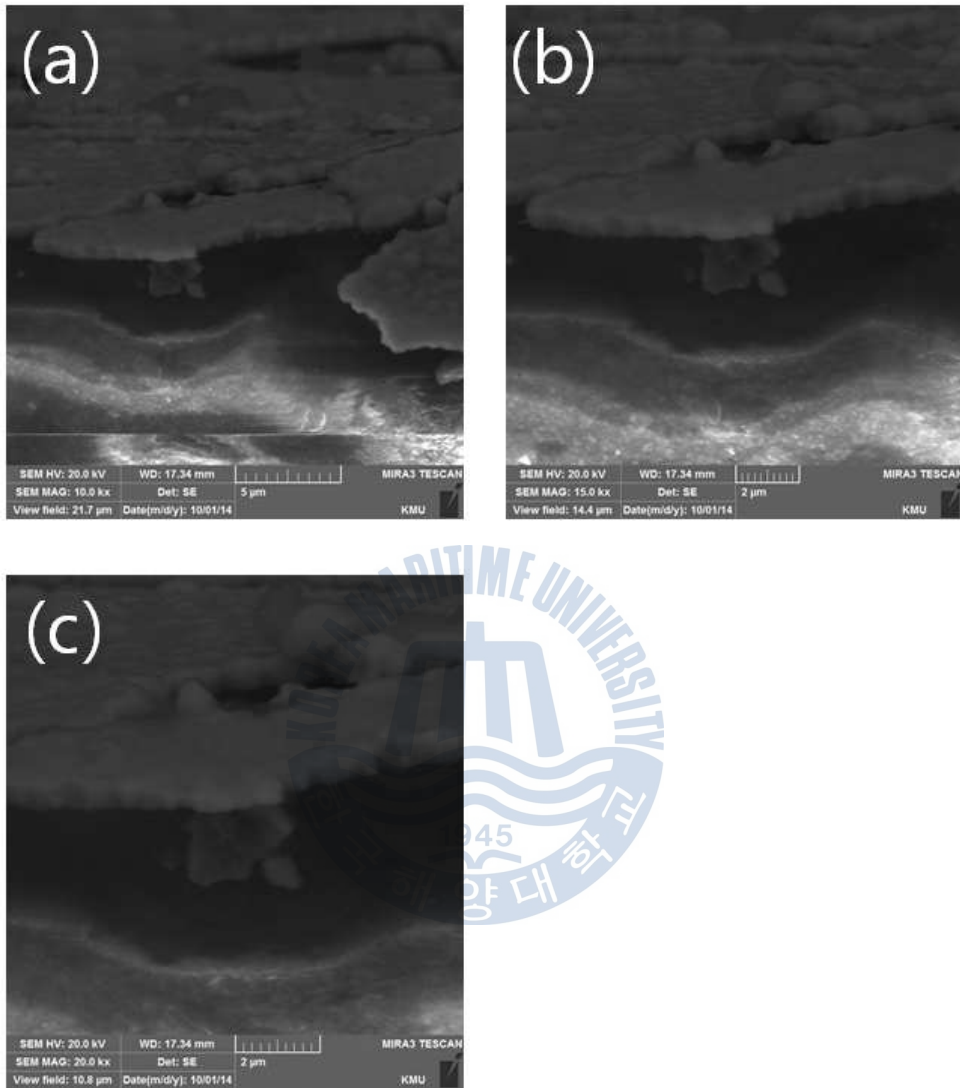


Fig. 27 SEM cross-sectional morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at pH 8 and 70°C

(a) X10k, (b) X15k, (c) X20k

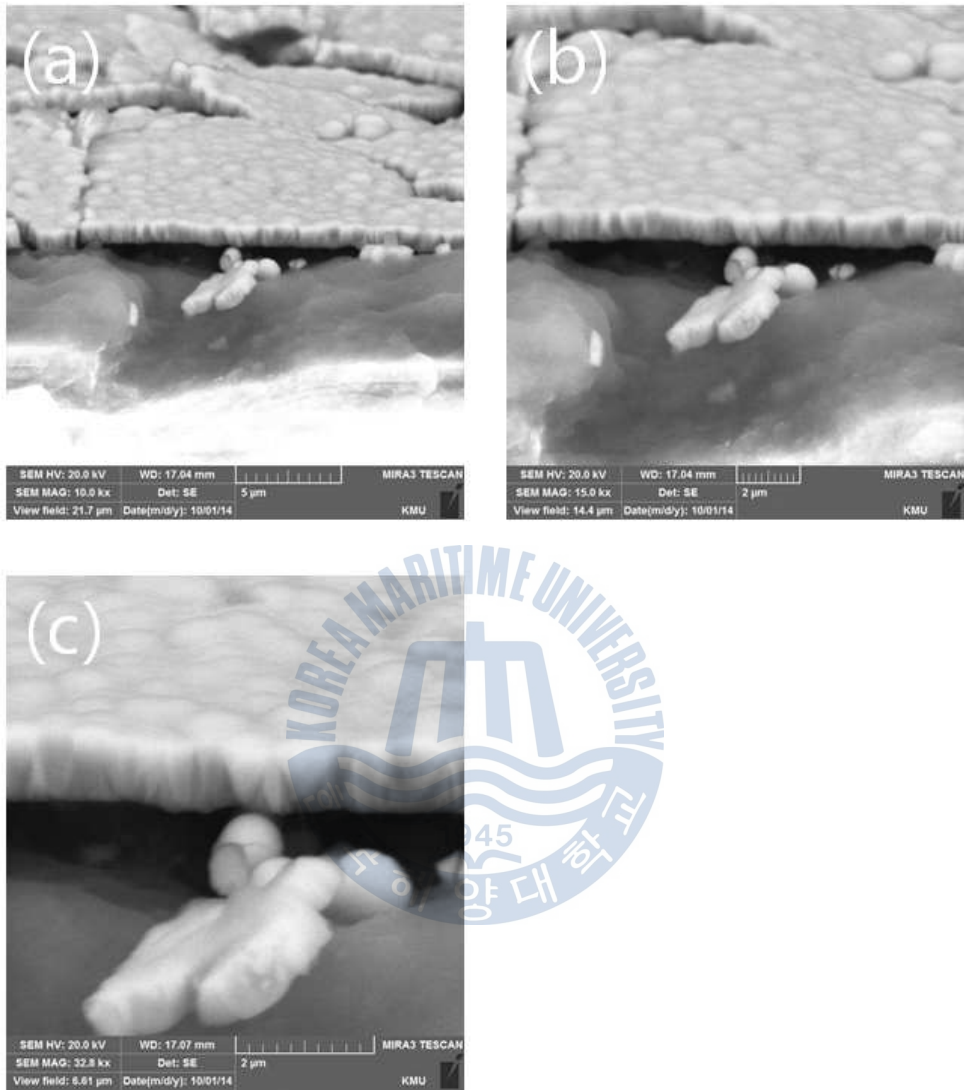
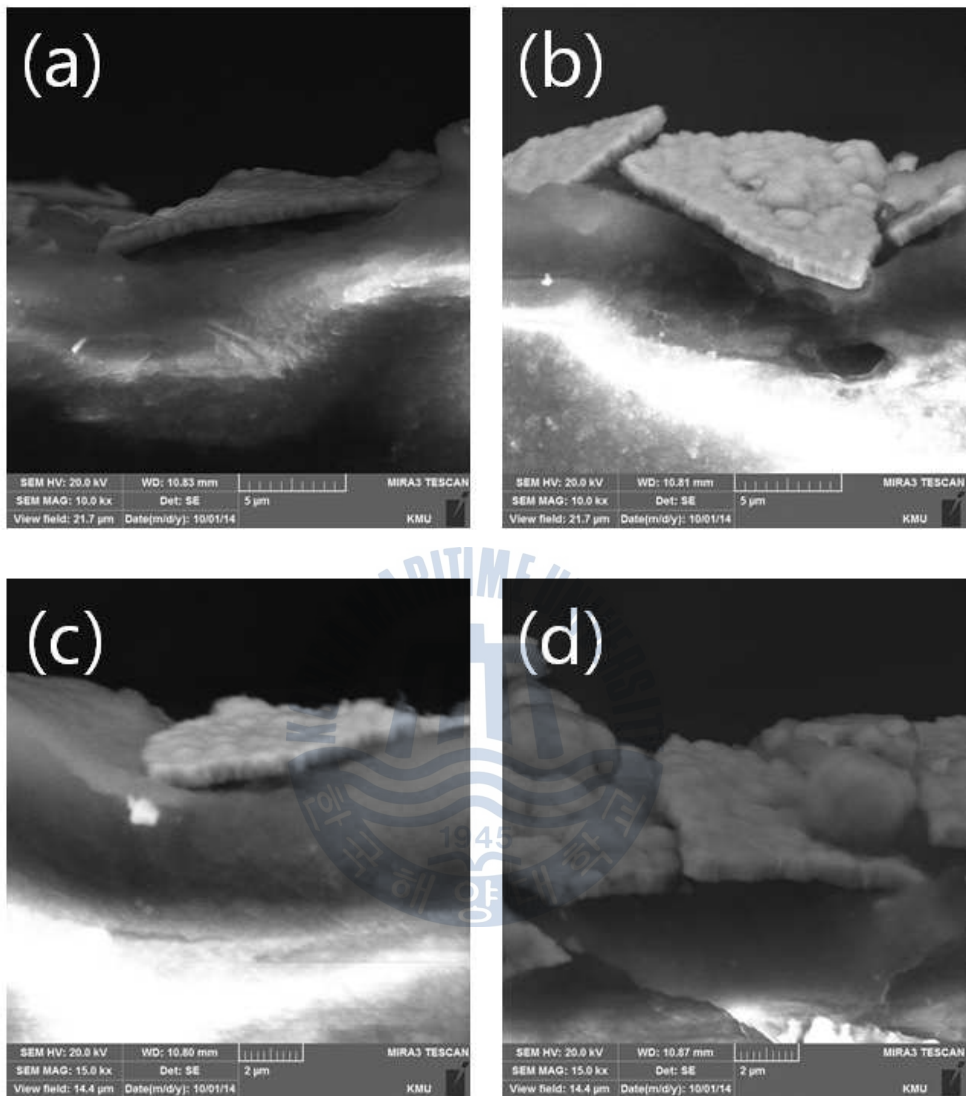
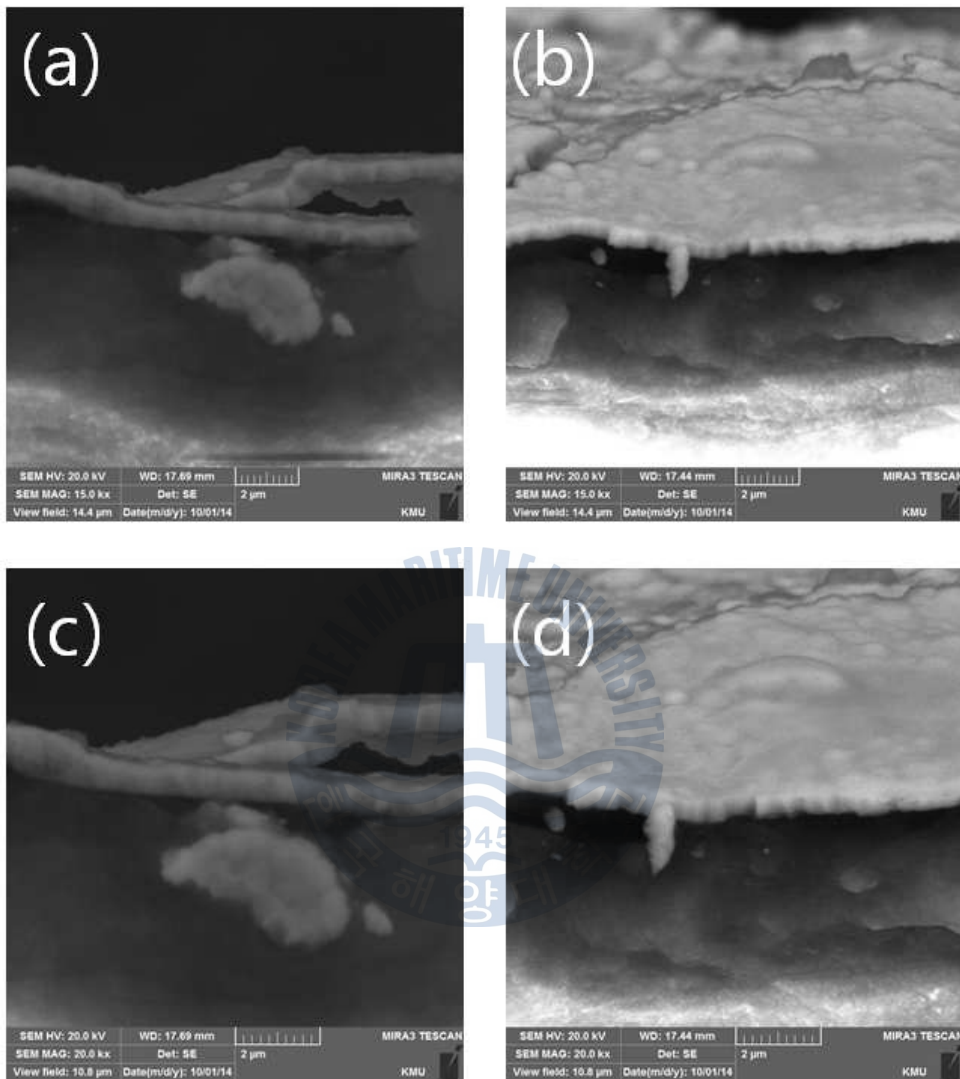


Fig. 28 SEM cross-sectional morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at 70°C and pH 7

(a) X10k, (b) X15k, (c) X20k



**Fig. 29** SEM cross-sectional morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at 80°C and pH 7 (a),(b) X10k, (c),(d) X15k

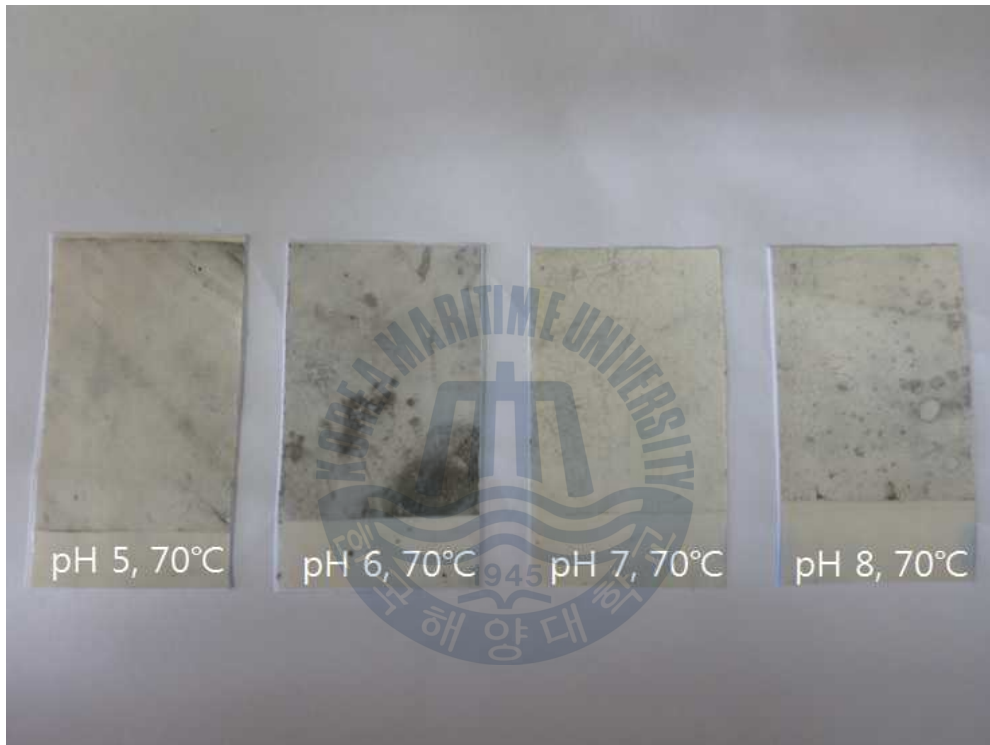


**Fig. 30** SEM cross-sectional morphologies of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at 90°C and pH 7 (a),(b) X10k, (c),(d) X15k

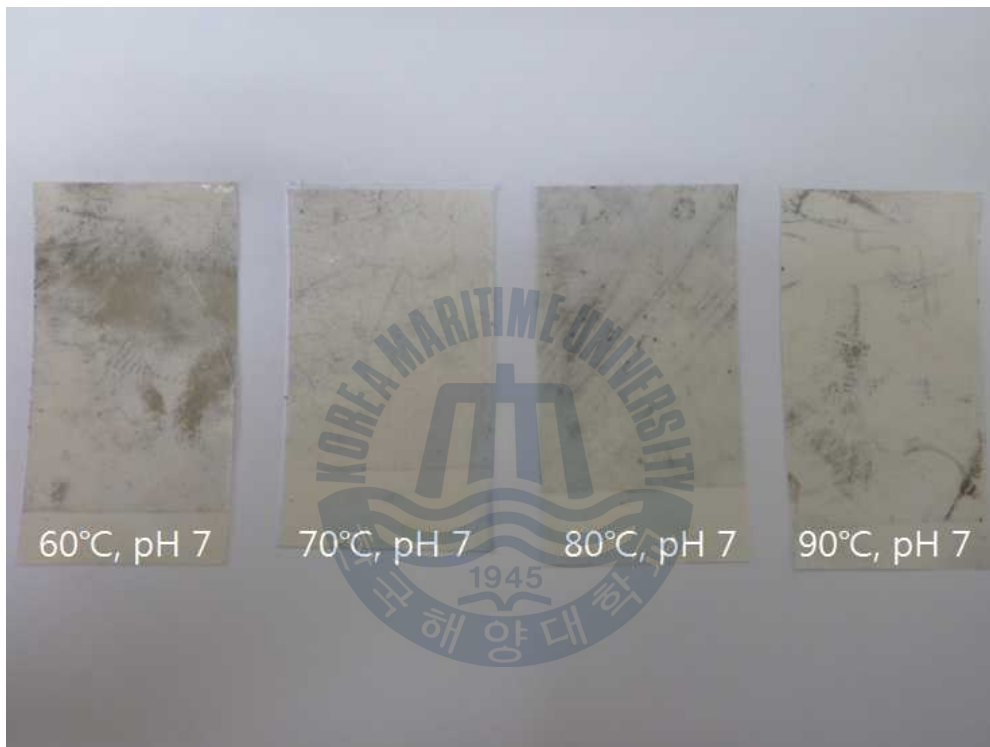
### 4.3 조건에 따른 부착력 실험

두 가지 조건으로 스카치테이프를 이용하여 부착력 실험을 하였다. 첫 번째는 도금된 시편에 50mm 크기로 절단된 스카치테이프를 부착하여 실험하였다. Fig.31에서는 pH 7에서 부착력이 강한 것을 관찰할 수 있다. Fig.32에서는 70℃에서 가장 적은 양이 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 두 번째로는 150% 인장변형을 실시한 후 50mm 크기로 절단된 스카치테이프를 부착하여 실험하였다. Fig.33에서 pH 7을 제외한 나머지에서는 상당한 양의 도금막이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. Fig.34에서 70℃에서 비교적 적은 양의 도금막이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이로 인해서 70℃, pH 7에서 부착력이 우수하다는 것을 분석할 수 있다.

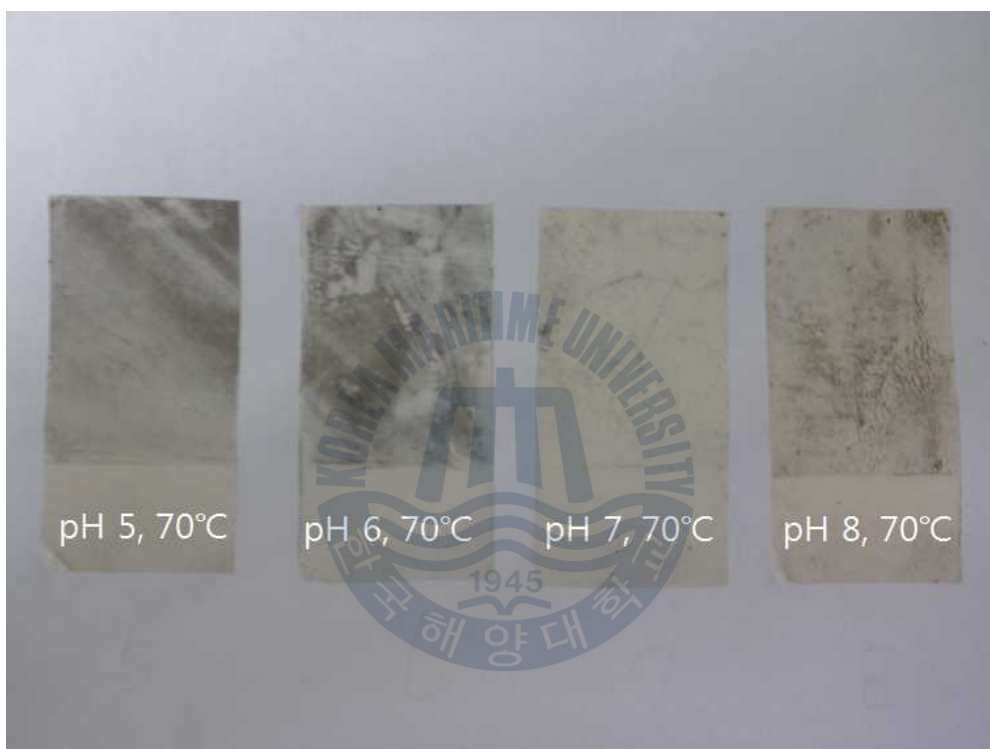




**Fig. 31** Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different pH conditions  
(before 150% tensile strain)

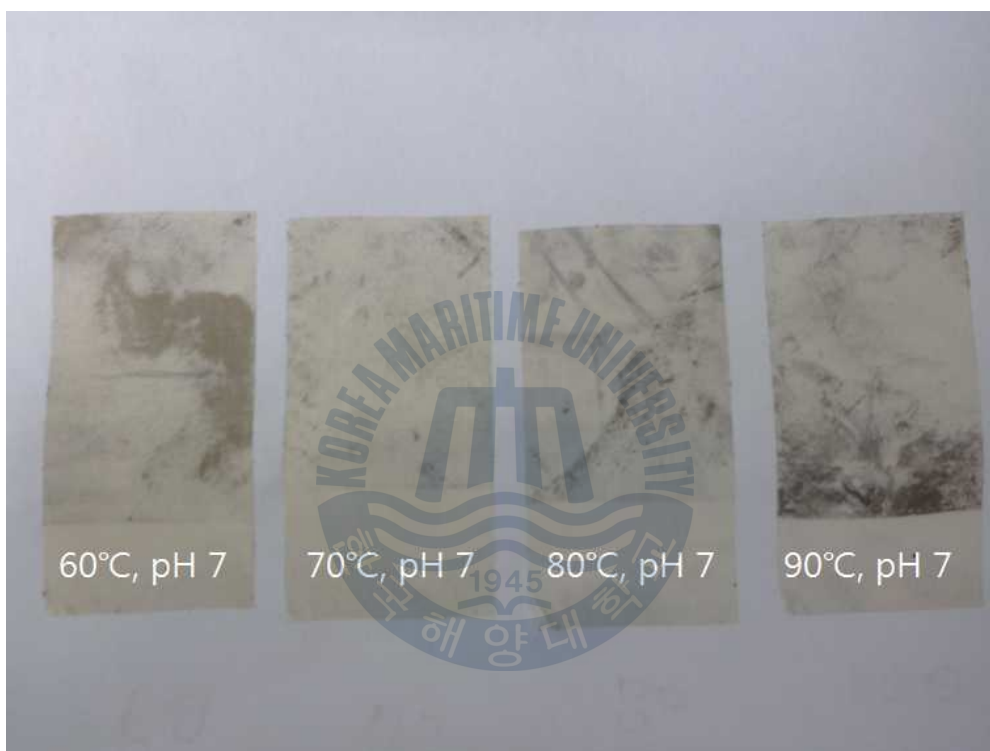


**Fig. 32** Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different temperature  
(before 150% tensile strain)



**Fig. 33** Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different pH conditions  
(after 150% tensile strain)





**Fig. 34** Scotch-tape peeling test samples from Electroless nickel plated silicone rubbers prepared at different temperature  
(after 150% tensile strain)

#### 4.4 조건에 따른 전도성 실험

4-단자 면 저항 측정기를 통해 조건별 전도성 시트를 측정하였다. 그 결과 값은 Table.7과 Table.8에 나타내었다.

**Table 7** Sheet resistivity values of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different pH conditions at 70℃

pH	Sheet resistivity
pH5	1.5Ω/sq
ph6	3Ω/sq
ph7	11Ω/sq
ph8	30Ω/sq

**Table 8** Sheet resistivity values of Electroless nickel plated silicone rubbers prepared under different temperature at pH 7

pH	Sheet resistivity
60℃	X
70℃	3Ω/sq
80℃	12Ω/sq
90℃	28Ω/sq

ph에 따른 변화에서는 pH가 낮을수록 전도성이 좋다는 것을 알 수 있다.

온도에 따른 변화에서는 60℃에서 만든 전도성 시트에서는 측정할 수 없었지만 온도가 증가할수록 측정값이 높아지는 것으로 보아 전도성이 나빠지는 것을 알 수 있다.

## 제 5 장 결 론

무전해도금을 이용하여 부도체인 실리콘 고무 상에 니켈도금을 실시하여, 전도성을 가진 시트를 제작할 수 있었다. 부도체인 고무를 무전해 도금하기 위해서 전처리로는 황산과 질산을 혼합한 용액에 담근 후 30분간 화학적 에칭을 실시하고, 세척 후 민감화처리를 위하여 염화주석(II)과 염산을 혼합한 용액에 30분간 침지시키고 세척하였다. 염화팔라듐(II)과 염산을 혼합한 용액에 30분간 침지시켜 활성화처리를 실시하고 세척하여 전처리 과정을 마쳤다. 전처리된 고무 시편을 도금액에 침지시켜 도금을 실시하였다. 무전해도금의 조건을 알기 위해서 pH와 온도 및 시간을 조절하여 전도성 시트를 제작하였다.

1. XRD 분석을 통해서 pH가 낮은 경우에는 아무런 peak을 관찰 할 수 없지만 pH가 올라갈수록 니켈 결정상이 나타나는 것을 알 수 있었다. 온도가 낮은 경우 peak을 관찰 할 수 없었지만 온도가 높아질수록 니켈 peak을 관찰 할 수 있었다. 이를 통해서 pH가 높을수록 니켈 결정상이 형성되었음을 알 수 있었다.

2. SEM 분석을 통해서 낮은 pH에서는 작고 많은 균열(crack)이 있고 중간 중간 도금이 되지 않은 부분을 관찰할 수 있었다. pH가 높아질수록 균열이 점점 작아지고 도금 되지 않은 부분은 사라지고 나타나지 않는 현상이 나타났다. 이러한 현상을 통해서 pH가 높을수록 도금막이 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

3. 부착력 실험의 결과를 통해서 pH 7과 70°C에서 좋은 부착력을 가지는 것을 알 수 있다. 150% 인장변형을 하기 전에는 비교적 적은

양의 도금막이 떨어지는 것을 볼 수 있었지만 150% 인장변형 후에는 pH 7과 70℃를 제외한 나머지 시트에서는 많은 양의 도금막이 떨어지는 현상을 보였기 때문이다.

4. 전도도 측정을 통해서 낮은 pH에서 낮은 저항, 즉 높은 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나 pH가 낮은 경우 XRD 분석, SEM 분석, 부착력 테스트에서 좋지 않은 결과를 나타내고 있다.

5. 그러므로 물성 분석을 통해서 전자과 차폐용 실리콘 고무 시트는 pH 7, 70℃에서 가장 물성이 좋은 시편을 제작할 수 있었다.



## 감사의 글

한국해양대학교 석사과정을 마칠 수 있도록 이끌어 주신 이병우 교수님께 감사드립니다. 그리고 저의 전공을 탄탄하게 만들어 주신 문경만 교수님, 이성열 교수님, 최일동 교수님, 김윤해 교수님, 김준영 교수님께 깊이 감사드립니다.

앞서 졸업한 전자재료 실험실 선배님들께도 감사드립니다. 그리고 동기면서 석사과정 선배인 김동진에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 실험실 생활을 같이한 강신우, 이상훈, 정경석, 김가현, 조수진, 김예슬, 홍일곡 등에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다. 후배로 석사과정을 들어온 양준석, 조수진에게도 실험실에서 좋은 일이 많이 생기고 졸업하길 기도합니다.

언제나 믿고 응원해주신 어머니께 감사의 말씀을 전하며, 하늘에 계신 아버지께도 감사의 인사를 올립니다.

마지막으로 이 논문을 읽으신 모든 분께 도움이 되었으면 좋겠고, 감사하다는 말씀 드리겠습니다.

## 참 고 문 헌

1. M. S. Cao, W. L. Song, Z. L. Hou, B. Wen, and J. Yuan, *Carbon*, 48, 788 (2010).
2. B. R. Kim, H. K. Lee, S. H. Park, and H. K. Kim, *Thin Solid Films*, 519, 3492 (2011).
3. T. Yang, Y. Bayram, and J. L. Volakis, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, 52, 745 (2010).
4. N. J. S. Sohi, M. Rahaman, and D. Khastgir, *Polym Compos.*, 32, 1148 (2011).
5. H. B. Zhang, Q. Yan, W. G. Zheng, Z. He, and Z. Z. Yu, *Appl. Mater. Interfaces*, 3, 918 (2011).
6. B. M. Iravani, and M. A. EL. Sabbagh, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, 52, 64 (2010).
7. C. Basavaraja, E. A. Jo, B. S. Kim, and D. S. Huh, *Polym. Compos.*, 32, 438 (2011).
8. J. S. Im, J. G. Kim, S. H. Lee, and Y. S. Lee, *Mater. Chem Phys.*, 124, 434 (2010).
9. V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, and S. Ramaprabhu, *Nanos. Resch. Lett.*, 6, 137 (2011).
10. L. Xing, F. Feng, and J. Sun, *IEEE Trans, Power. Electronics.*, 12, 947 (2010).

11. Y. J. Hu, H. Y. Zhang, F. Li, X. L. Cheng, and T. L. Chen, *Polym. Test.*, 29, 609 (2010).
12. Y. Lu, S. Jiang, and Y. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 204, 2829 (2010).
13. A. Afzali, V. Mottaghitlab, M. S. Motlagh, and A. K. Haghi, *Korean J. Chem. Eng.*, 27, 1145 (2010).
14. A. A. A. Ghamdi and F. E. Tantawy, *Composites: Part A*, 41, 1693 (2010).
15. Y. Li, C. Chen, J. T. Li, S. Zhang, Y. Ni, S. Cai, and J. Huang, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1170 (2010).
16. X. F. Meng, D. H. Li, X. Q. Shen, and W. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 3753 (2010).
17. J. I. Lee and H. T. Jung, Technical status of carbon nanotubes composites, *Korean Chem. Eng. Res.*, 46, 7-14 (2008)
18. Q. Liu, D. Zhang, T. Fan, J. Gu, Y. Miyamoto, and Z. Chen, *Carbon*, 46, 461 (2008).
19. Y. Huang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Du, F. Li, and X. He, *Carbon*, 45, 1614 (2007).
20. Z. Liu, G. Bai, Y. Huang, Y. Ma, F. Li, and T. Guo, *Carbon*, 45, 821 (2007).
21. S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, *Curr. Appl. Phys.*, 9, 396 (2009).
22. M. S. Cao, W. L. Song, Z. L. Hou, B. Wen, and J. Yuan, *Carbon*, 48, 796 (2010).
23. S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. W. Choi, *J. Colloid Interface Sci.*, 228, 287 (2000).

24. 김남일, 장시성, 무전해도금, 동화기술, 15 (1996)
25. G. S. Tzeng, J . of appl. Electrochem. 26, 969 (1996).
26. T. Saito, E. Saito, M. Matsuoka, C. Iwakura, J. of appl. Electrochem. 28, 559 (1998).
27. W. O. Rogers, Motorola, U.S. patent 4603805, Aug. 5 (1986)
28. 김남일, 장시성, 무전해도금, 동화기술, 86 (1996)
29. W. Riedel, Electroless Nickel Plating, ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 19. (1991)
30. Lee, C-Y. and Lin, K-L., Thin Solid Films, 249, 201 (1994)
31. K. Banerji E. Bradley, Proc. Surface M out International 1994, 584-595 (1994)
32. Z. Mei, P. Callery, D. Frisher, F. Hua and J. Glazer, Proc InterPack'97, 2, 1543 (1997)
33. S. Zhang, J. De Bates, M. Vereeken, A. Vervaet, and A. Van Calster, J of the Electrochemical Society, 146, 2870 (1999).
34. W. Riedel, Electroless Nickel Plating , ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 6 (1991).
35. G. O. Mallory and J. B. Hadju, Electroless plating, Fundamental and Applications, AESF Press, Orlando, FL (1990).
36. W. Riedel, Electroless Nickel Plating, ASM International, Metals Park, Ohio, USA. 13-14 (1991)
37. 도영수, 2002. 무전해 도금법을 이용한 복합전도성 필러의 제작과 전자파 차폐 특성. 석사학위논문. 경북: 영남대학교