

무전해 니켈도금방법을 이용한 EMI 복합분말제조에 관한 연구

정 인 · 윤성렬 · 한승희 · 나재훈 · 김창욱
광운대학교 화학공학과

A study on Manufacture of EMI Composite Powder by the Electroless Ni Plating Method

I. Joung, S.R. Yoon, S.H. Han, J.H. NA and C.W. Kim

Kwangwoon University Department of Chemical Engineering 447-1 WolgyeDong, Nowon-Gu, Seoul 139-701

(1997년 12월 22일 받음, 1998년 3월 16일 최종수정본 받음)

초 록 EMI 차폐재를 이용하여 전자파 장애를 극복하는 방법에는 금속판을 이용하는 방법과 플라스틱 표면에 전도층을 형성하는 방법, 전도성 충전제를 플라스틱에 혼입하는 방법이 대표적으로 사용되고 있으나 각각의 방법마다 장단점이 존재하기 때문에 많은 연구들의 목적은 전자 기기 본체의 무게를 증가시키지 않고 최대한 전자파 차폐 효율을 높이는 물질 개발에 목적을 두고 있다.

이러한 목적을 위하여 본 연구에서는 비중이 낮고 판상형인 운모 분체 표면 위에 무전해 니켈 도금을 시행함으로써 전도성을 지니는 금속화운모를 제조하여, 이를 EMI 차폐용 분체로서 사용하였다. 또한 이 EMI 차폐용 분체의 특성을 고찰 하였다.

미분체 운모 표면에 무전해 니켈막 금속화운모 미분체를 도료화하여 전자파 차폐 효과를 측정한 결과 최고 63dB를 나타내었다. 이 값은 구리 금속판을 이용한 전자파 차폐의 90dB에는 못 미치지만, 도포 횟수를 6회 이상 시행했을 경우 전자파 차폐 효과가 약 10dB 정도가 증가함을 알 수 있었고, 넓은 범위의 전자파 차폐 효과를 거둘 수 있는 특징이 있다.

Abstract There are various shielding materials that have been considered ; the use of a metallic plate or the layering of a conductive material on a plastic surface and the insertion of filler in plastics. All of these methods have shown their merits and weakness. Therefore, many studies have concentrated on developing materials that effectively cut down EMI without increase in weights of housing materials.

In these respects, this study has focused on investigations of the shielding effect of materials that have electroless nickel plating on the lamella structured micro particles surface with low specific gravity.

When a film of electroless nickel were plated on a micro particle surfaces and then mixed with paint, the electromagnetic shielding effects were measured as 63dB. Although these effects were less than that 90dB of the copper plate, trials in a series of 6 times increased the shielding effect by 10dB and is applicable to wide range of EMI shielding.

1. 서 론

EMI(ElectroMagnetic Interference)란 전자 기기에서 발생하는 전자파 노이즈가 다른 전자 기기를 오동작하게 하는 새로운 환경 공해¹⁾이다. 최근 전기 연구소의 보고에 의하면, 금속판을 전자파 차폐재로 이용하는 경우 전자파 장애에 대한 제어력은 커지나, 제품의 중량이 커지고 복잡한 형상에는 완전한 전자파 차폐 효율이 떨어진다고 설명하고 있다.²⁾ 현재 모든 전자 기기의 골격이 플라스틱으로 바뀌면서 관련 연구가 많이 이루어지고 있는 플라스틱에 전도성을 부여하는 방법은 전도성 충전제를 플라스틱에 혼입하여 전자파를 차폐하는 방법과 플라스틱 표면에 전도성 막을 형성하여 전자파를 차폐하는 방법으로 나뉜다.

현재 가장 많이 실용화되고 있는 전자파 차폐 방법은 무전해 도금법을 이용하여 플라스틱 표면에 직접 전도성 막을 형성하는 방법이다. 미국의 SRC Cables³⁾사, CAIG 연구소⁴⁾와 Orion Industries⁵⁾가 대표적으로 시행하고 있으며,

이 방법을 이용하여 각국의 전자 기기의 전자파를 차폐 및 감소시켜 주고 있다. 우리 나라는 호진 산업⁶⁾이 무전해 도금법을 이용하여 국내 전자 3사의 전자 기기에 전자파 차폐 도금을 시행하고 있다. 그러나 넓은 면적에 전자파 차폐를 시행하여야 할 경우 무전해 도금법을 이용하여 전자파를 차폐하기에는 도금 공정상 많은 어려움이 따른다. 앞에서 서술한 바와 같이 여러 가지 전자파 차폐 방법은 각기 장단점을 지니고 있다. 이러한 여러 가지 차폐 방법에 대한 최종 연구 목적은 전자 기기 본체의 무게를 증가시키지 않으면서 최대한 전자파 차폐 효율을 높이는 방법 및 물질 개발에 관한 연구이다.

따라서 본 연구에서는 비중이 탄소와 비슷하고 장벽효과(barrier effect)가 탄소보다 뛰어난 판상형 운모 분체 표면위에 은 도금보다 경제적으로 우수하고 전도성이 양호한 박막을 형성하기 위하여 무전해 니켈 도금시행하고, 이 분체를 도료와 혼합하여 플라스틱에 도포한 후 EMI 차폐용 재료로서의 특성을 고찰하였다. 금속화운모를 제조함에 있

어 무전해 도금법의 가장 안정한 욕의 조성 및 온도, pH에 대하여 알아내고, 무전해 도금으로 인한 표면의 변화를 SEM을 이용하여 확인하고자 한다. 또한 무전해 도금시 도금량에 따른 전도성 변화 및 전자파 차폐 효율의 변화에 대하여 고찰하고, 현재 사용되고 있는 여러 가지 전자파 차폐 방법과 차폐 효율을 비교 검토함으로써 비중이 낮아 분산력이 우수하고 판상형의 형상으로 인한 중첩비가 높은 금속화 운모를 EMI 차폐용 도료 충전제나 플라스틱 충전제로서의 그 타당성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

무전해 니켈 도금을 시행하기 위하여 금속염으로는 황산

니켈 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 환원제로는 차아인산나트륨 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 착화제로는 피로인산나트륨 ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), pH 보정제는 암모니아수 (NH_4OH)를 사용하였다. 무전해 도금에 사용된 증류수는 2차 증류하여 이온교환수지를 통한 것 ($5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$)을 사용하였고, 사용된 모든 시약은 1급 시약이었다.

전도성 분체를 제조하기 위하여 사용한 운모는 국내 경북 포항시 소재 유천광업에서 채취된 원광시료를 수비 및 자연 선별방법을 이용하여 한국자연연구소에서 정제, 회수한 시료로서 화학 조성은 표 1과 같다. 원광의 시료는 350mesh 이하의 평균 $7.89 \mu\text{m}$ 의 크기를 가지며 판상형 구조의 illite 였다.

Table 1. Chemical compositions of Yuchen mica.

Chemical Component	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
%	31.57	49.30	0.73	0.95	1.55	9.69	0.23	0.50	0.021	0.06	5.38

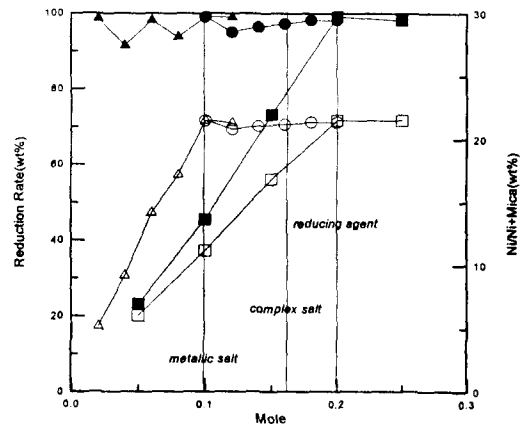
운모를 이용해 전도성 분체를 제조한 후 전자파 차폐 특성을 고찰하기 위하여 운모 분체에 무전해 도금을 시행하였고, 도금된 분체를 필터링하여 건조시킨 후 도금량을 wt %로 환산하였다. 각각의 wt%로 환산된 금속화 운모의 전도성을 측정하고, 이를 래커와 1:4의 중량비로 혼합하여 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 의 플라스틱에 도포한 후 EMI 차폐효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 니켈도금

운모표면에 대한 무전해 니켈 도금을 할 때 각 성분마다 양호한 농도 조건을 구하기 위하여 무전해 니켈 도금 성분인 금속염, 환원제, 착화제, pH를 각각 변화시켜 환원률 및 석출량을 측정하였다. 양호한 금속염의 농도 조건을 구하기 위하여 환원제인 차아인산나트륨은 0.2M, 착화제인 피로인산나트륨은 0.1M, 온도는 60°C , pH는 11로 고정시키고 황산니켈을 사용하여 0.02M ~ 0.12M 까지 0.02M 단위로 변화시켰고, 양호한 환원제 농도조건을 구하기 위하여 금속염인 황산니켈은 0.1M, 착화제인 피로인산나트륨은 0.1M, 온도는 60°C , pH는 11로 고정시키고 차아인산나트륨을 사용하여 0.05M ~ 0.25M 까지 0.05M 단위로 변화시켰고, 양호한 착화제 농도조건을 구하기 위하여 금속염인 황산니켈은 0.1M, 환원제인 차아인산나트륨은 0.2M, 온도는 60°C , pH는 11로 고정시키고, 피로인산나트륨을 사용하여 0.1M ~ 0.2M 까지 0.02M 단위로 변화시켜 본 결과를 그림 1에 나타내었다. 또한 양호한 pH 조건을 구하기 위하여 금속염인 황산니켈은 0.1M, 환원제인 차아인산나트륨은 0.2M, 착화제인 피로인산나트륨은 0.16M, 온도는 60°C 로 고정시키고, 암모니아수를 사용하여 pH 8 ~ pH 11까지 pH 1 단위로 변화시킨 측정 결과를 그림 2에 나타내었다.

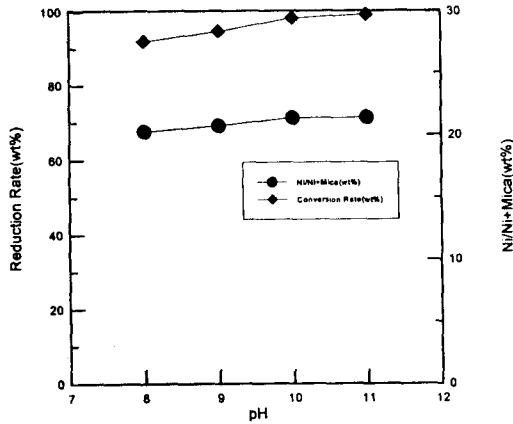
그림 1에서 알 수 있듯이 금속염은 0.1M에서 가장 많은 도금의 석출량을 보였으며, 금속염 0.1M 이상에서는 니켈



▲ : metallic salt reduction rate △ : metallic salt Ni/Ni+ Mica
 ■ : reducing agent reduction rate □ : reducing agent Ni/Ni+ Mica
 ● : complex salt reduction rate ○ : complex salt Ni/Ni+ Mica

Fig. 1. Dependence of reduction rates and deposition rates on the concentration nickel plating solution component.

금속의 환원률과 석출량 변화는 거의 없었다. 환원제는 금속의 환원률과 석출량에 가장 큰 영향을 미쳐 0.2M까지 환원률과 석출량이 금속도로 증가하다가 0.2M에서 니켈의 환원률이 100% 가까이 도달하였으며, 환원제가 0.2M 이상에서는 금속 환원률 및 석출량의 변화는 거의 없었다. 착화제는 무전해 도금에서 자체 침전 방지가 가장 큰 역할이지만 본 연구에서 사용한 저온 도금욕에서는 도금의 석출량과 환원률에 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있었다. 그림 2의 pH 변화에 따른 측정 결과는 pH 보정제가 금속 석출의 환원 전이조건이므로 pH 8이상에서는 환원률과 석출량에서는 큰 변화가 없었지만 pH 8이하에서는 도금 반응이 일어나지 않았다. 또한 도금 속도 및 안정한 도금욕을 이루기 위해서는 pH 10을 유지하여야함을 실험으로 알 수 있었다.



nickel sulfate : 0.1M sodium hypophosphite : 0.2M
 sodium pyrophosphate : 0.16M temperature : 60°C

Fig. 2. Dependence of reduction rate and deposition rate on the pH of plating solution.

이상의 결과로부터 운모 표면에 대한 무전해 니켈 도금의 양호한 조건은 금속염 0.1M, 환원제 0.2M, 착화제 0.16M, 온도 60°C, pH 10으로 나타났다. 이러한 조건은 石稿知⁷⁾가 고안해낸 저온형 무전해 니켈 도금욕의 조건인 금속염 0.1M, 환원제 0.2M, 착화제 0.1M, pH 10~11과 큰 차이가 나지 않는다.

3.2 SEM을 이용한 운모-금속 복합 분말의 입도 형상 및 성분 조사

운모 원광 표면에 무전해 도금으로 인하여 입자 크기가 성장되므로 운모 분체 형상의 변화를 고찰하기 위하여 니켈 60wt%가 무전해 도금된 운모 분체를 SEM을 이용하여 2000배 확대 촬영한 결과는 사진 1에 나타내었다. 또한 균일한 도금막 형성 및 성분을 조사하기 위하여 EDX를 이용 분석한 결과는 그림 3에 나타내었다. 사진 1에서 알 수 있듯이, 운모 원광의 분체형 상에서 무전해 도금으로 인한 운모의 분체 형상 변화는 일어나지 않음이 확인되었다.

위의 결과로부터 종횡비가 높은 운모원광의 형상은 무전해 도금으로 인하여 그 형상이 바뀌지 않았으므로 전자파차폐용 분체로서 사용하기에 많은 이점이 있으며 이 금속막으로 인하여 전자파가 차폐됨을 예상할 수 있었다.



Photo. 1. SEM of electroless nickel plated mica particles.

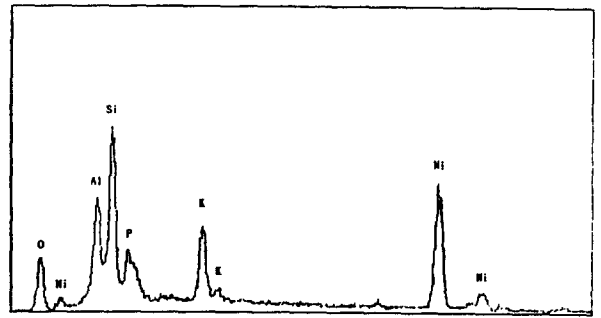


Fig. 3. EDAX spectra of electroless nickel plated mica particle.

3.3 니켈 도금 성분에 따른 저항값 변화

무전해 니켈 도금의 각 성분 변화에 따른 저항값의 변화를 고찰하기 위하여 무전해 니켈 도금 성분인 금속염, 환원제, 착화제, pH가 변화된 니켈 운모 분체 각각을 압축성 (compressibility) 30%로 고정시키고 저항값을 측정한 결과를 그림 4, 5에 도시하였다.

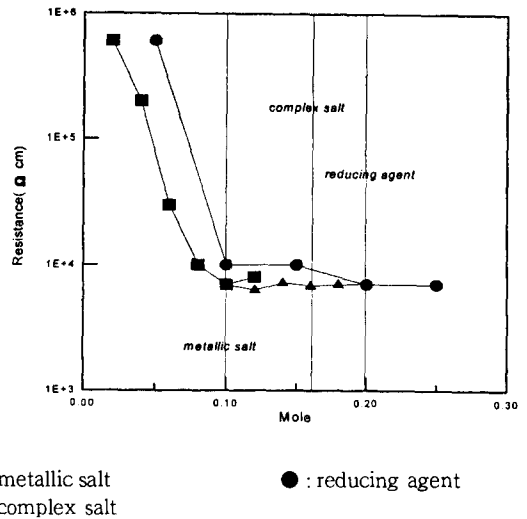


Fig. 4. Dependence of resistance on the concentration of nickel plating solution component.

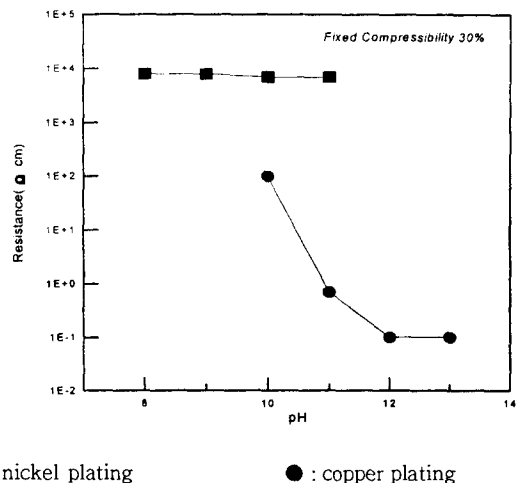


Fig. 5. Dependence of resistance on the pH plating solution.

그림 4에서 알 수 있듯이 금속염의 농도가 증가함에 따라 저항값이 낮아지다가 금속염이 0.1M이 되었을 때 $7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 의 가장 낮은 저항값을 나타내었으며, 그 이상의 금속염 농도에서는 저항값이 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 금속염 0.1M부터 더 이상의 니켈이 석출되지 않았기 때문이다. 환원제가 저항값에 미치는 영향은 환원제의 농도가 증가함에 따라 저항값이 낮아지다가 0.2M에서 $7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 의 가장 낮은 저항값을 나타내었으며, 그 이상의 환원제의 농도에서는 저항값이 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 환원제 0.2M부터 니켈 금속 이온이 100% 환원되어 니켈 석출량의 변화가 없기 때문이다. 또한 착화제의 농도는 증가하여도 저항값은 거의 $7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 로 일정함을 나타내고 있다. 따라서 착화제의 농도 변화에는 저항값이 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그림 5에서 알 수 있듯이 pH의 변화에 따라 저항값의 변화는 미세하게 변하고 있으며 pH 10일 때 $7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 로 가장 높았다. 따라서 pH 변화에 따른 저항값의 변화는 그다지 크지 않음을 알 수 있었다.

이상의 그림 4, 5의 결과에 나타나 있듯이 니켈 도금 각 성분과 저항값의 변화는 앞절에서 보고된 니켈 도금의 양호한 도금 조건과 일치함을 알 수 있었다. 이는 니켈 도금이 양호한 조건에서 시행되었을 때, 분체 표면에 전도성이 증가되고 저항값이 낮아짐을 나타내고 있다.

3.4 무전해 니켈 도금량에 따른 저항값 변화

니켈 도금의 양호한 도금 조건인 금속염 0.1M, 환원제 0.2M, 착화제 0.16M, pH 10, 온도는 60°C에서 미분체 운모표면에 중량비 30, 35, 40, 60, 75wt%로 변화를 주어 도금하고 압축성 (compressibility) 을 5% 단위로 변화시키면서 니켈 도금의 석출량에 따른 저항값의 변화를 구한 결과는 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서 알 수 있듯이 니켈의 석출량이 증가할수록 저항값이 낮아짐을 알 수 있고, 니켈의 석출량이 증가할수록 낮은 압축성에서도 낮은 저항값을 나타내고 있음을 알 수

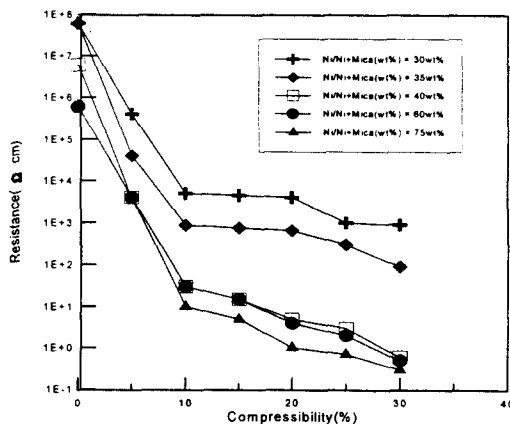


Fig. 6. Dependence of resistance on the nickel content of the Ni-Mica particle.

있었다. 그러나 미분체 운모 표면에 니켈의 석출량이 증가

하면 할수록 저항값은 낮아지고, 전도도도 증가하지만 비중이 증가하는 것을 고려하면 가장 적절한 니켈 석출량은 니켈 중량비 60wt%일 때였다. 또한 이 결과로부터 니켈 도금량이 증가할수록 EMI 차폐 효과가 증가할 것으로 예상되며 EMI 차폐시 압축성 또한 중요한 인자로서 작용함을 알 수 있었다.

3.5 니켈 도금에 따른 전자파 차폐 효과 변화

미분체 운모 표면에 무전해 니켈 도금의 석출량 변화에 따른 전자파 차폐 효과를 측정하기 위하여 니켈 금속화된 운모를 래커와 1·4의 비율로 도포화하여 이를 10cm×10cm의 플라스틱판 위에 2회 도포시켜 전자파 차폐 측정을 하였다. 이때 측정된 주파수는 50kHz~1GHz 범위에서 시행하였으며 차폐 효과는 최고 90dB로 설정하여 실험한 결과는 그림 7에 나타내었다.

그림 7에서 알 수 있듯이 무전해 니켈 도금의 석출량이 증가함에 따라 전자파 차폐 효과가 증가함을 알 수 있으며 석출량이 75wt%인 경우 500MHz에서 최고 63dB를 나타내었다. 따라서 저항값이 무전해 도금 석출량의 증가에 비례하여 감소하듯이 전자파 차폐의 경우에서도 무전해 도금 석출량의 증가에 비례하여 전자파 차폐 효과가 증가함을 알 수 있었다.

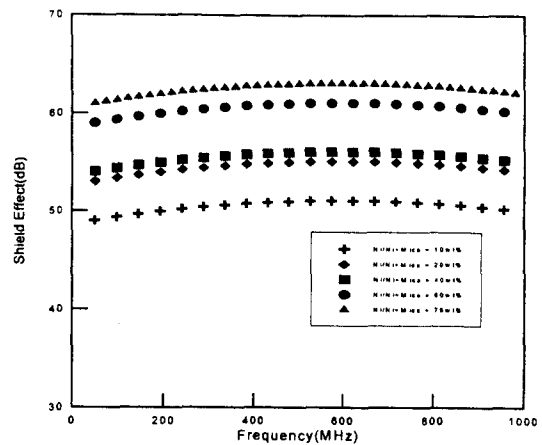


Fig. 7. Dependence of electromagnetic wave shielding effect on the nickel content of Ni-Mica paint.

3.6 니켈 금속화운모를 이용한 도료의 도포 횟수에 따른 전자파 차폐 효과 변화

니켈 금속화운모를 이용한 도료의 도포 횟수에 따른 전자파 차폐 효과 변화를 측정하여 석출량이 40wt%인 니켈 금속화운모를 2회~10회까지 2회 단위로 도포 횟수를 증가시켜 도포한 후 전자파 차폐를 측정하였다. 이때 측정주파수는 50kHz~1GHz 범위에서 시행하고, 차폐효과는 최고 90dB로 설정하였으며 측정된 결과는 그림 8에 도시하였다.

그림 8에서 알 수 있듯이 도료의 도포 횟수가 증가함에 따라 전자파 차폐 효과가 증가하지만 6회 이후에서는 100MHz 이하에서와 800MHz 이상의 범위에서는 도포 횟

4) 금속은도 분체를 도료화하여 도포하였을 때 도포횟수가 증가함에 따라 전자파 차폐 효과가 증가하지만, 6회 이후에서는 거의 변화가 없었고 도포횟수가 6회일 때 10dB가 증가하였다.

5) mica-metal 복합 분말은 구리판이나 무전해 니켈 및 구리도금을 직접 시행한 플라스틱과는 동일한 전자파 차폐 효과를 낼 수는 없지만 넓은 범위에서 사용가능한 특징을 지니고 있다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 광운대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Mottahed, B.D. and Manoocheri, s., Poly.-Plast., Technol. Eng. **34**, 2, 271-346 (1995)
- "Research on the shielding design techniques of radiated electromagnetic field for electric machinery", 113-114, 한국전기연구소 (1993)
- "SRC Cables Technical Data" (1997)
- "CAIG Technical Data" (1997)
- "Orion Industries Technical Data" (1997)
- 매일경제신문, **3**, 17 (1997)
- 石稿知, 青木公二, 金屬表面技術, **21**, 540 (1970)
- "Development of technologies for scientific industry", 한국표준과학연구원, 3-8 (1993)
- "Development of techniques for measuring the electromagnetic shield and absorbing effectiveness", 6-15, 한국표준과학연구원 (1994)
- Hinton and Brian, Control Engineering, **43**, 8, 65-66 (1996)