

무전해 니켈 도금법을 이용한 고성능 도전사의 제조

홍소야 · 이창환 · 김주용[†]

송실대학교 유기 신소재 · 파이버 공학과

Fabrication of Highly Conductive Yarn using Electroless Nickel Plating

Soya Hong, Changhwan Lee and Jooyong Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University

(Received: February 24, 2010/Revised: March 22, 2010/Accepted: March 25, 2010)

Abstract— Highly conductive yarn was successfully obtained using electroless nickel plating method with palladium activation. In the presence of palladium seed on surface of fibers as a catalyst, continuous nickel layer produced on surface of fibers by reducing Ni^{2+} ion in the electroless plating bath to Ni^0 . It was found that the Pd-activation using $SnCl_2$ and $PdCl_2$ to deposit palladium seeds on the surface of fibers plays a key role in the subsequent electroless plating of nickel. It also found that electroless nickel plating on the fibers can induce the nickel-plated ELEX[®] fibers to improve the electrical conductivity of the fibers. The thickness of nickel coating layer on the Pd-activated ELEX[®] fibers and specific conductivity of the fiber were increased through electroless plating time. The temperature of nickel plating bath was very effective to enhance the nickel deposition rate.

Keywords: electroless nickel plating, nickel, palladium-activation, conductive yarn, ELEX[®] yarn

1. 서 론

최근 우리사회가 고도 정보화, 산업화 사회로 변모해 가면서 각종 전자 제품의 수요가 폭발적으로 증가하고 있는 현실이다. 이에 따라 각종 제품들의 기능 및 목적에 따라 다양한 성질을 가진 부품들의 수요 또한 동일하게 증가하고 있으며 보다 사용목적에 부합하는 양질의 부품들을 필요로 하게 되었다. 디지털 기기의 소형화, 경량화 및 고속화에 따라 크룩펠스의 주파수가 높아지고 고주파 노이즈에 의한 장애가 심각해지면서 종전의 금속제 대신 가공성이 좋고 유연하면서 기계적인 특성이 우수한 고분자/금속피막 복합체에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁾. 전도성 피막 형성방법에는 금속 박막과의 라미네이트, 전도성 코팅, 전극 스퍼터링, 진공 증착, 화염 호광 분사, 무전해 도금 등이 있다. 이들 중 무전해 도금 법은 부도체인 고분자재료에 금속피막을 형성할 수 있는 경제적인 방법으로 유기질 재료와 무기질 재료로 만든 부도체 표면에 직접 도금이 가능하다.

또한 복잡한 형상의 성형물에도 균일한 두께의 도금이 가능하며 고분자/금속피막간의 접착력이 우수하고 매우 높은 전도도를 부여하기 때문에 메모리 디스크, 인쇄회로기판, 다층기판의 층간 스루 홀, 세라믹, 플라스틱 등의 통전에 적용되고 있으며, 전자기기 등에서 발생하는 전자기파에 대한 차폐용 재료 등에 활용되고 있다²⁾. 무전해 도금은 전기도금과는 달리 직류 전원을 사용하지 않고 용액에 포함되어 있는 환원제의 산화반응으로 유리되는 전자에 의하여 금속이온을 환원하여 금속피막을 석출하는 방법으로 도금액의 조성 및 처리 조건의 선정뿐 아니라 피처리 재료의 종류 및 성질에 따른 전처리 또한 매우 중요하다. 다단계의 무전해 도금 과정에서 부도체인 피처리 고분자 표면을 활성화 시켜 고분자 기질 표면에 금속을 석출시킬 수 있게 하는 활성화 단계는 고분자/금속피막간의 물성 및 접착력을 좌우하는 가장 중요한 과정이라 할 수 있다. 과거에는 용이한 도금금속의 석출을 위해 $SnCl_2$ 로 부도체의 표면을 전처리(sensitizing)시킨 후에 Pt, Pd,

[†]Corresponding author. Tel.: +82-2-820-0631; Fax.: +82-2-817-8346; e-mail: jykim@ssu.ac.kr

Au등의 염화물로 핵을 형성하는 2단계 공정을 거쳤는데, 점차 SnCl₂/PdCl₂ 혼합용액으로 처리하고 Sn을 제거하여 Pd 핵만 기질에 남도록 하는 방법이 주류를 이루고 있다. Sn(II) 층은 콜로이드 입자의 활성을 억제 시키므로 가속화(acceleration)과정을 거쳐 반응에 참여하고 잔류된 Sn(II)를 제거해야하는데, 이 과정에서 제거되지 않은 Sn(II)는 도금용액과 고분자 표면을 불순하게 함으로써 도금피막의 물성을 현저히 감소시킨다. 그러므로 반응효율과 도금욕의 재활용을 위해서는 활성화(activation)에 관한 지속적인 연구가 요구된다³⁻⁹⁾. 고분자 섬유를 기질로 사용할 경우 표면에 대한 도금피막의 밀착성이 나빠기 때문에 물리적 또는 화학적인 방법에 의하여 고분자 표면을 활성화시키고자 하는 연구가 보고되고 있다. 무전해 도금방법은 촉매에 의해 환원제가 산화되면 이때 발생하는 전자를 이용하여 금속이온을 금속으로 환원시켜 금속을 증착시키는 방법이다³⁻⁹⁾. ELEX[®]는 polyacrylonitrile (PAN)을 주원료로 한 아크릴 섬유 등에 황산동(CuSO₄)을 반응시켜 동(Cu), 시안(CN), 유황(S)등의 화합물을 화학적으로 결합시켜 10⁻¹~10⁻² Ω·cm의 도전성을 갖게 함으로써 정전기 방지 등에 사용되는 직물이다¹⁰⁾.

본 논문에서는 ELEX[®]섬유에 무전해 도금법을 이용하여 니켈을 코팅시키고 활성화 처리와 도금 온도 및 도금 시간이 무전해 도금 속도와 섬유의 전도성에 미치는 영향에 대해 고찰하여 이에 따른 최적의 물성을 갖는 니켈 코팅된 ELEX[®]도전사를 제조 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서는 ELEX[®](한일합섬)을 사용하였고, 시료의 특성은 Table 1에 나타내었다. ELEX[®] 섬유의 활성화 처리를 위해 사용된 시약으로는 표면활성제로는 염화주석(II)(tin(II) chloride anhydrous, SnCl₂)을 표면촉매제로 염화팔라듐(II)(palladium(II) chloride, PdCl₂, Sigma-Aldrich, Co.)을 사용하였다. 니켈 도금액으로는 무전해 니켈 도금 용액(EC Tech. co.)을 구입하여 사용하였다.

Table 1. Physical properties of ELEX[®]

Type	Filament
Denier	75D/40F
Tensile strength	260~320 CN
Elongation	16~18%
Specific resistivity	(4±3) × 10 ⁻¹ Ω · cm

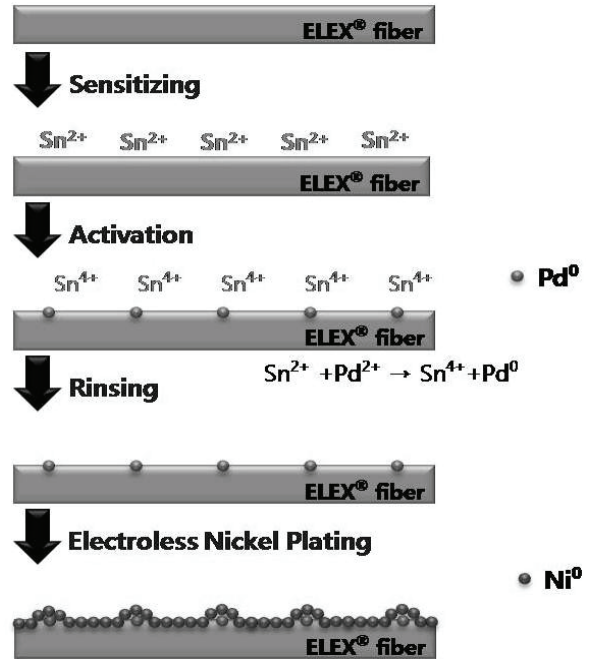


Fig. 1. Electroless nickel plating process.

2.2 무전해 니켈 도금

ELEX[®]도전사에 균일한 박막의 도금을 하기 위하여 Fig. 1의 공정순서로 무전해 도금을 시행하였으며, 팔라듐 증착을 위한 모든 공정은 실온에서 시행하였다. 팔라듐이 증착된 ELEX[®]도전사와 미처리 ELEX[®]도전사를 25℃와 45℃의 도금 용액을 이용하여 5분, 15분, 30분, 60분 동안 무전해 도금 하였다.

2.3 분석 장비

2.3.1 무전해 도금된 니켈의 정량분석

ELEX[®]도전사의 표면에 코팅된 니켈 층의 무게를 알아보기 위하여 도금 전과 후의 무게를 측정하였다.

2.3.2 도전사의 표면분석

도금 전의 ELEX[®]도전사, 그리고 무전해 니켈 도금 처리 후 ELEX[®]도전사 표면의 변화를 관찰

하기 위하여 JEOL사의 JSM-6360A SEM을 사용하여 관찰하였다.

2.3.3 도전사의 비저항 측정

니켈 도금된 ELEX[®] 도전사의 전기 전도도를 측정하기 위하여 JANDEL Co.의 multimeter를 이용하여 2 단자 측정 방식을 이용한 저항을 측정하였다. 시료의 길이 및 두께에 따른 저항의 특성을 배제하기 위하여 도전사의 단면적 및 길이를 이용하여 비저항을 계산해 주었다. 도금 층의 무게와 니켈(니켈-인 합금)의 비중을 이용하여 코팅 층의 두께를 환산하여 도전사의 단면적을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 팔라듐을 이용한 활성화 처리의 영향

Pd 활성화 처리가 ELEX[®] 도전사 무전해 도금에 미치는 영향을 알아보기 위해 미처리 ELEX[®] 도전사와 Pd 활성화 처리 된 ELEX[®] 도전사를 무전해 도금 하여 비교 분석 하였다.

3.1.1 팔라듐 전처리가 도금 두께에 미치는 영향

미처리 ELEX[®] 도전사와 Pd 활성화 처리된 ELEX[®] 도전사의 도금 시간에 따른 도금 전후 무게 변화를 Fig. 2 에 나타내었으며 도금 전후의 SEM 관찰 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 미처리 도전사의 경우 무전해 니켈 도금 후에도 니켈 도금 전과 무게의 차이가 거의 없으나 Pd 활성화 처리된 도전사의 경우 도금 시간이 길어질수록 시료의 무게가 증가 하는 것을 확인하였다. Pd 촉매에 의해 환원제가 산화되면서 발생하는 전자에 의해 니켈 이온이 금속으로 환원되어 섬유표면에 니켈 금속의 증착이 이루어지기 때문이며, 이 후에도 표면에 증착된 니켈의 자기촉매 반응에 의한 산화 환원 반응이 계속 진행되기

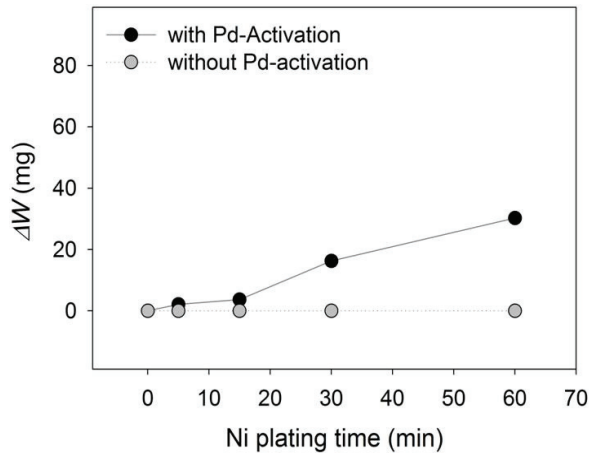
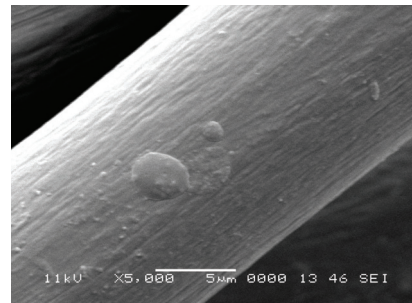
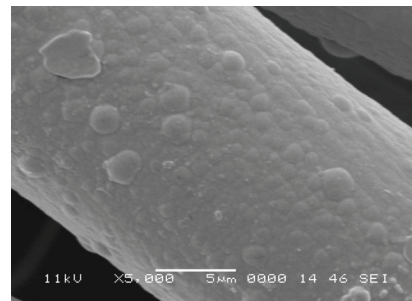


Fig. 2. Weight increase of ELEX[®] conductive yarn after electroless Ni-plating with and without Pd-activation.

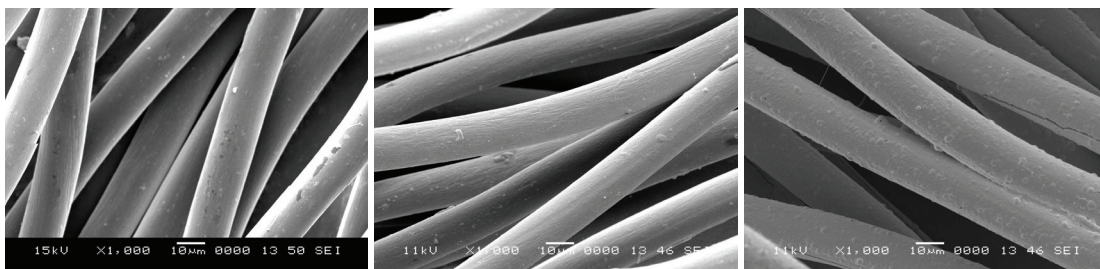


(A)



(B)

Fig. 4. SEM images electroless Ni-plated ELEX[®] fibers (A)without and (B)with Pd-activation at × 5,000 in magnification.



(A)

(B)

(C)

Fig. 3. SEM images (A)original ELEX[®] fibers and electroless Ni-plated ELEX[®] fibers (B)without and (C)with Pd-activation at ×1,000 in magnification.

때문에 도금 시간이 길어질수록 섬유 표면에 코팅되는 니켈 층의 두께가 계속해서 증가하기 때문이다. SEM 관찰 결과 미처리 시료는 도금 후에도 섬유의 두께에 큰 변화가 없으나, Pd 활성화 처리된 시료의 경우 도금 시간에 따라 섬유의 표면의 니켈 층의 두께가 증가 하는 것을 확인 할 수 있었다.

3.1.2 팔라듐 전처리가 도전사의 전도성에 미치는 영향

미처리 ELEX[®] 도전사 와 Pd 활성화 처리를 한 ELEX[®] 도전사의 무전해 니켈 도금 후의 비저항 측정치를 Fig. 5와 Table 2에 나타내었다. 미처리 ELEX[®] 도전사의 경우 무전해 니켈 도금이 잘 일어나지 않아 비저항의 변화가 거의 없는 것을 확인 할 수 있었으나, Pd 활성화 처리를 한 ELEX[®] 도전사의 경우 pH 2의 강산성 용액을 사용하는 전처리와 Pd 활성화 처리 그리고 황산용액을 이용한 수세 과정동안 전도도의 저하가 있었으나, 약 10분 이상의 도금으로는 기존 보다 향상된 전도도를 갖게 되며 15분 도금 후에는 $1.52 \pm 0.13 \times 10^{-1}$, 30분 도금 후에는 $6.95 \pm 0.47 \times 10^{-3}$, 60분의 도금 후에는 $1.15 \pm 0.31 \times 10^{-3}$ 정도의 매우 낮은 비저항 값을 갖게 되는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2 도금온도가 무전해 도금에 미치는 영향

도금 온도가 무전해 니켈 도금에 미치는 영향을 알아보기 위해 Pd 활성화 처리된 ELEX[®] 도전사를 25°C와 45°C의 도금 용액을 이용하여 도금하였다. 각각 25°C와 45°C의 도금용액을 이용하여 도금 한 ELEX[®] 도전사의 도금 시간에 따른 도금 전후 무게 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 25°C의 도금용액을 사용하여 도금 하는 경우에 비해 45°C의 도금 용액을 사용하여 도금 하는 경우 보다 빠른 속도로 시료의 무게가 증가하였으며, 이는 도금 용액의 온도가 무전해 도금의 산화-환원 속도를 향상시킴으로써 니켈이 환원되어 섬유에 흡착되는 속도가 증가하기 때문이다. Pd 활성화 처리 후 각각 25°C와 45°C의 도금 용액을 이용하여 30분 동안 니켈 도금한 ELEX[®] 도전사의 SEM 관찰 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 45°C에서 도금하는 경우 25°C에서 도금하는 경우보다 동일한 시간동안 더 두꺼운 니켈 코팅 층이 형성 되는 것을 확인

할 수 있었다. Pd 활성화 처리 후 각각 25°C와 45°C의 도금 용액을 이용하여 도금된 ELEX[®] 도전사의 비저항 측정치를 Fig. 9와 Table 3에 나타내었다.

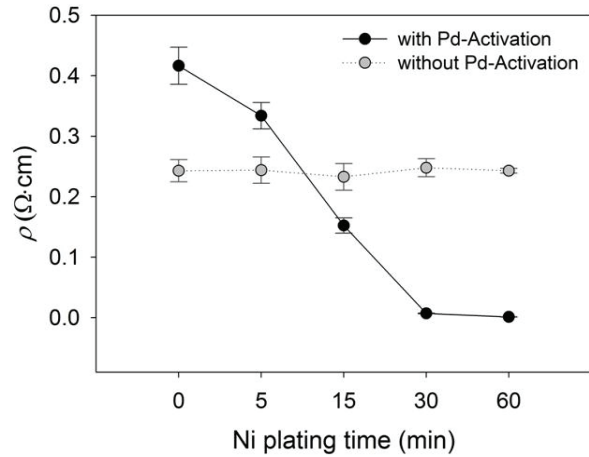


Fig. 5. Specific resistivity(ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$) of electroless Ni-plated ELEX[®] fibers without and with Pd-activation.

Table 2. Specific resistivity(ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$) of electroless Ni-plated ELEX[®] fibers with and without Pd-activation at 25°C nickel plating bath

Plating Time (min)	Specific resistivity(ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$)	
	at 25°C Ni plating bath	at 45°C Ni plating bath
0	$2.43 \pm 0.18 \times 10^{-1}$	$4.16 \pm 0.31 \times 10^{-1}$
5	$2.44 \pm 0.22 \times 10^{-1}$	$3.34 \pm 0.22 \times 10^{-1}$
15	$2.33 \pm 0.22 \times 10^{-1}$	$1.52 \pm 0.13 \times 10^{-1}$
30	$2.48 \pm 0.15 \times 10^{-1}$	$6.95 \pm 0.47 \times 10^{-3}$
60	$2.43 \pm 0.04 \times 10^{-1}$	$1.15 \pm 0.31 \times 10^{-3}$

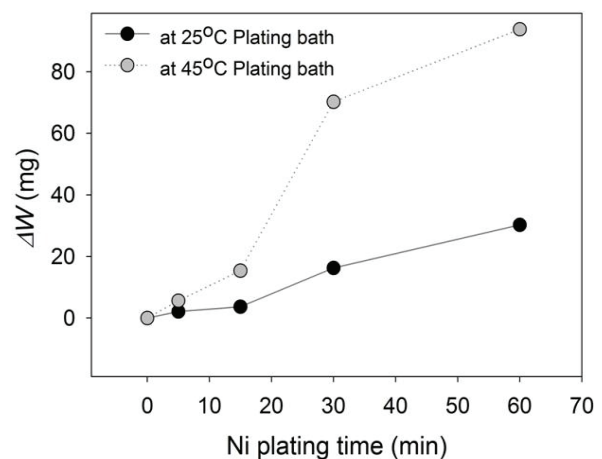


Fig. 6. Weight increase of electroless Ni-plated ELEX[®] conductive yarn at 25°C and 45°C Ni-plating bath.

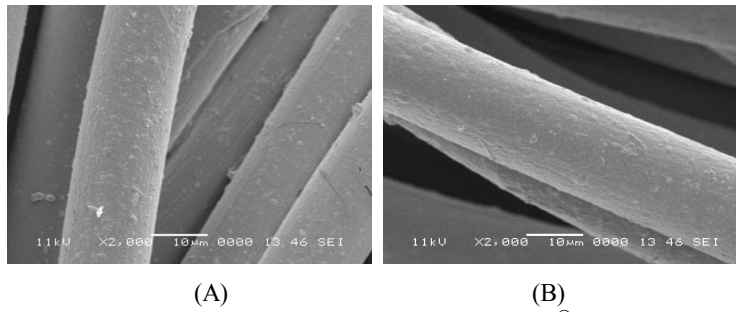


Fig. 7. SEM images($\times 2,000$ in magnification) electroless Ni-plated ELEX[®] fibers in (A) 25°C and (B) 45°C nickel plating bath for 30 min.

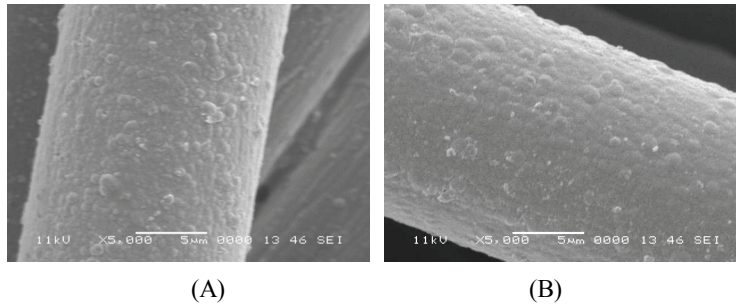


Fig. 8. SEM images($\times 5,000$ in magnification) electroless Ni-plated ELEX[®] fibers in (A) 25°C and (B) 45°C nickel plating bath for 30 min.

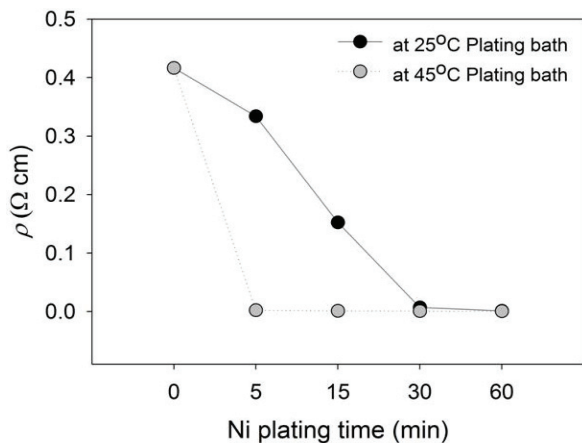


Fig. 9. Specific resistivity(ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$) electroless Ni-plated ELEX[®] fibers at 25°C and 45°C Ni-plating bath.

Table 3. Effect of temperature of electroless Ni-plating bath

Plating Time (min)	Specific resistivity(ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$)	
	at 25°C Ni plating bath	at 45°C Ni plating bath
0	4.16±0.31×10 ⁻¹	4.16±0.31×10 ⁻¹
5	3.34±0.22×10 ⁻¹	2.10±0.24×10 ⁻³
15	1.52±0.13×10 ⁻¹	9.69±1.50×10 ⁻⁴
30	6.95±0.47×10 ⁻³	6.90±1.32×10 ⁻⁴
60	1.15±0.31×10 ⁻³	5.38±0.23×10 ⁻⁴

Fig. 6의 결과와 마찬가지로 45°C에서 도금하는 경우 25°C에서 도금하는 경우에 비해 도전사의 전도도가 더 빠르게 향상 되는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유연하면서도 높은 전기 전도도 및 내후성을 갖는 신호 전달성 도전사의 제조를 위해 기존의 도전사인 ELEX[®]섬유 표면에 무전해 니켈 도금을 실시하였다. 고분자 섬유인 ELEX[®]섬유의 표면에 균일하고 연속적인 니켈 도금을 진행하기 위해 팔라듐 촉매를 흡착시키는 활성화 처리 실험을 진행하였고, 이것이 무전해 도금에 미치는 영향을 고려하였다. 또한 도금 속도를 증가시키기 위해 도금욕의 온도를 다르게 하여 실험을 진행 하였고, 도금욕의 온도가 무전해 도금 속도에 미치는 영향을 고려하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ELEX[®]섬유 표면에 염화 주석과 염화 팔라듐을 이용한 활성화 처리를 통해 팔라듐 촉매를 흡착 시킬 수 있었고 이를 통해 고분자 섬유인 ELEX[®]섬유표면에 균일하고 연속적인 니켈 박막을 형성 시킬 수 있었다. 이로써 전도성이 향상된 고성능 도전사의 제조가 가능하였다.

2. 활성화 처리에 의해 팔라듐 촉매가 흡착된 ELEX[®] 섬유를 높은 온도에서 무전해 니켈 도금을 실시함으로써 도금 시간을 단축시킬 수 있었다. 이로써 단축된 시간에 균일하고 연속적인 니켈 박막을 형성시킬 수 있었으며, 높은 전도성을 지닌 도전사의 제조가 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 숭실대학교 교내 학술연구지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. E. A. Kim, E. G. Han, K. W. Oh and J. G. Na, Effects of Catalyst Accelerator on Electromagnetic Shielding in Nonelectrolytic Cu-plated Fabrics, *J. Appl. Physics*, **87**, 4984-4986(2000).
2. K. W. Oh, D. J. Kim and S. H. Kim, Effect of Plasma Etching and PdCl₂/SnCl₂ Catalyzation on the Performance of Electroless Plated Copper Layer, *J. Korean Soc. Clothing & Text.*, **27**, 843-850(2003).
3. R. D. Sun, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, Formation of Catalytic Pd on ZnO Thin Films for Electroless Metal Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3378-3382(1998).
4. M. Charbonnier, M. Alami, and M. Romand, Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Desorption, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 472-479 (1996).
5. R. Sard, The Nucleation, Growth, and Structure of Electroless Copper Deposits, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 864-870(1970).
6. S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, and Z. X. Qiu, Local Deposition of Ni-P Alloy on Aluminum by Laser Irradiation and Electroless Plating, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 537-546 (1999).
7. M. J. DeSilva and Y. Diamand, A Novel Seed Layer Scheme to Protect Catalytic Surfaces for Electroless Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3512-3516(1996).
8. D. B. Lewis and G. W. Marshall, Investigation into the Structure of Electrodeposited nickel-Phosphorous Alloy Deposits, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 150-156(1996).
9. A. M. T. van der Putten and J.-W. G. de Bakker, Anisotropic Deposition of Electroless Nickel, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2229-2235 (1993).
10. <http://www.hanilsf.co.kr/>