



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

<연구논문>

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 51, No. 5, 2018.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.5.263>

은 코팅 구리 덴드라이트 필러 제조 시 은 시드층 형성을 위한 갈바닉 치환반응 pH 제어 및 은함량에 따른 전자파 차폐 특성

임동하^a, 박수빈^a, 정현성^{a,*}

^a한국세라믹기술원 나노융합소재센터

Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness Properties of Ag-Coated Dendritic Cu Fillers Depending on pH of Galvanic Displacement Reaction for Ag Seed Layer and Contents of Deposited Ag Layer

Dongha Im^a, Su-Bin Park^a and Hyunsung Jung^{a,*}

^aKorea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52851, Korea

(Received 24 August, 2018 ; revised 3 September, 2018 ; accepted 25 October, 2018)

Abstract

Ag-coated Cu dendrites were prepared as a filler for an electromagnetic interference shielding application. Ag layers on the Cu dendrites was coated by two approaches. One is a direct autocatalytic plating with a reducing agent. The other approach was achieved by two-step plating, a galvanic displacement reaction to form Ag seed layers on Cu following by an autocatalytic plating with a reducing agent. The procedure-dependent average particle size and tap density of Ag-coated Cu dendrites were characterized. The electrical resistance and electromagnetic interference shielding effect (EMI SE) were analyzed with the Ag-coated Cu dendrites prepared in the two approaches. Additionally, the content of the Ag coated on Cu dendrites was controlled from 2% to 20%. The electrical resistance and EMI SE were critically determined by Ag contents coated on Cu.

Keywords : Electromagnetic interference shielding, Ag-coated Cu particle, Galvanic displacement

1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발전과 함께 전자 및 통신관련 기기의 사용이 급증하고 있으며, 전자장비에 의해 발생하는 전기/자기적 파장인 전자파에 의한 여러가지 폐해를 발생 시키고 있다. 이렇게 방출되는 전자파는 인체에 직접적인 영향을 미쳐 체온 상승, 신경계 자극 및 혈액의 화학적 변화 등에 의해 생체리듬의 불균형, 유산 및 기형아 출산과 혈액암 등의 질병을 유발할 수 있다. 또한 전자파는

디지털기기의 발신 및 수신 장비들 사이의 전파 교란으로 인한 잡음, 효율저하, 수명단축 등을 유발하여 산업재해를 유발할 수 있다. 특히 IT 기기 및 자동차 전자장치의 다기능화에 따른 소형화 및 고집적화는 전자파 간섭과 노이즈에 의한 오작동을 야기할 수 있다. 최근 전자파의 폐해가 알려지면서 전자파 허용 규제치가 엄격해지고 있는 추세이다. 이러한 전자파의 피해를 막기위한 방법으로 전자기기의 하우징에서 외부로부터의 노이즈를 차단하고, 발생하는 노이즈를 외부로 방사하지 않도록 하는 전자파 차폐 (Electromagnetic Interference (EMI) shielding) 기술이 요구된다 [1-5].

전자파 차폐 기술은 대전류 전자기기에 사용되는 정전차폐와 고전압 전자기기에 사용되는 전자차폐 기술로 구분된다. 정전차폐의 경우는 고무자율 재

*Corresponding Author: Hyunsung Jung
(Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52851, Korea)
Tel: +82-55-792-2711 ; Fax: +82-55-792-2492
E-mail: hsjung@kicet.re.kr

료를 이용하여 전자파를 흡수하는 자기장 차폐기술이고, 전자차폐는 전도율이 높은 소재를 이용하여 전기장의 반사 성질을 이용한 기술이다. 기존의 메탈캔 방식의 전자파차폐와 달리 소형화, 고집적의 전자기기에 적용시 부피와 무게를 줄이기 위하여 전자파 차폐 소재를 적용하는 방식 중의 하나가 전자파 차폐 도료이다. 일반적으로 레진에 Ni, Cu, Ag 등의 금속 필러를 분산하여 도료 형태로 사용하여, 쉽게 제품 도장이 가능하고 플라스틱에 가공이 가능하지만, 저항이 비교적 높고, 도막의 균일성 및 신뢰성 확보가 요구되고 있다. 최근 이러한 문제점을 개선하기 위한 방법의 하나로 전자파 차폐용 도전성 금속필러 소재에 대한 연구가 진행 중이다 [6,7].

전자파차폐용 금속필러로 사용되는 Ag와 Au은 우수한 전도성을 나타내지만 가격이 비싸므로 전자파 간섭 차폐 분야에서는 Cu와 Ni 분말이 주로 사용되고 있다. Cu의 전기적 비저항은 Ni의 전기적 비저항보다 낮고 가격 또한 저가이기 때문에 전자파 간섭 차폐를 위한 이상적인 재료이다. 그러나 Cu 분말, 특히 초 미세 Cu 분말의 표면은 매우 반응성이 높아서 상온에서도 공기중에서 산화되어 결과적으로 전자파 간섭 차폐 성능이 저하된다. 최근에는 산화방지 처리를 위하여 Cu 분말 표면에 Ag 도금을 하여 사용하고 있으며, Ag 필러만 사용했을 때 보다 경제적이어서 최소한의 은 함량으로 전자파 차폐 효율 (Electromagnetic Interference shielding efficiency (EMI SE))을 구현하기 위한 연구가 진행 중이다 [8-14].

Ag 코팅이 되어 있는 Cu 분말은 표면의 산화를 방지하여 성능을 개선시킬 수 있다. Cu 표면의 산화와 관련된 문제를 극복하기 위하여, Cu 분말은 Ag-coated Cu 분말로 대체되고 있다. 일반적으로 Cu 분말은 전기 도금, 무전해 도금, 증착 공정 (evaporation, sputtering 등)와 같은 기술을 통해 Ag를 코팅할 수 있다. 전기 도금 및 증착 공정의 효율은 매우 낮기 때문에 이러한 방법은 상업적으로는 실현 불가능하다. 그러나, 무전해 Ag 코팅은 Cu 분말에 대해서 효율적이고 전기 도금보다 높은 증착 속도를 갖는다 [15].

본 연구에서는 금속필러 제조를 위하여 dendrite 형태의 Cu 분말 위에 상온에서 무전해 도금 방법에 의해 Ag를 코팅하였다. 일반적으로 이용되는 알칼리 자기촉매 도금액에서의 Ag 코팅과 pH가 제어된 갈바닉 치환반응을 적용한 Ag seed layer를 증착 후에 다시 자기촉매도금한 Ag-coated Cu dendritic 분말을 준비하였다. 이렇게 제조된 Ag-coated Cu dendritic 필러 기반의 페이스트 도료를

제조하여 형성된 차단막의 비저항과 전자파 차폐 효율을 평가하였다. 또한 추가적으로 무전해 도금 전해질의 Ag 이온 농도 제어를 통하여 Cu 표면의 Ag 함량을 제어 하였으며, 이에 따른 전도도와 전자파 차폐 효율을 비교 평가하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 시약은 추가적인 정제 없이 사용되었다. Cu dendrite powder의 표면 전처리를 위하여 Cu powder (SFP5(>Cu99.5%), Makin-metal powders), 박리제 (ARTPOST-940, 아트캡(주)), 탈지제(AC-910 Cleaner, 아트캡 (주))를 사용하였다. 그리고 Ag seed layer 형성을 위하여 HNO₃ (98%, DAEJUNG), AgNO₃ (99%, Sigma-Aldrich) 시약을 사용하였고, 구리 분말 표면에 Ag를 균일하게 도금하기 위하여 Rochelle salt (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) (99%, Sigma-Aldrich) 환원제를 사용하였다. 도금을 진행한 구리분말은 내산화제로 Oleic acid (99%, Sigma-Aldrich), 내열 코팅제로Potassium Stearate (96%, Junsei Chemical)가 사용되었고, 방청제는 Aromatic sulfonate (CU-56, Enthone Inc.), BTA (Benzotriazole) (99%, Sigma-Aldrich), 2-butoxyethanol (99.5%, Sigma-Aldrich)가 각각 사용되었다. 페이스트는 준비된 Ag-coated Cu 분말과, Methyltrimethoxysilane (95%, Xiameter), Toluene (99.8%, Sigma-Aldrich), 옥심형 실리콘 수지 (KE-45, ShinEtsu), Titanate chelate (Tyzor DC, Dorf Ketal)를 사용하여 제조되었다.

200 g의 Cu dendritic분말은 먼저 표면 전처리를 위하여 1차적으로 박리액(ARTPOST-940) 100ml와 증류수 700 ml를 혼합한 용액에 분산시킨 뒤 80°C에서 7분간 박리를 진행하였다. 박리한 구리분말을 에칭액(AC-910) 56 ml와 황산 56 ml, 증류수 700 ml 혼합한 용액에 분산시킨 뒤 상온에서 5분간 에칭을 진행하여 전처리를 진행하였다.

전처리 과정을 거친 구리분말은 Ag를 무전해 도금하기 위하여, 이단계 코팅을 진행한 경우는 1차적으로 pH 1과 pH 4에서 각각 갈바닉 치환반응에 의해 Ag seed layer를 만들고, 2차적으로 pH 8에서 자기촉매도금을 진행하여 Ag를 코팅하였다. 직접적으로 Ag 코팅을 진행한 경우는 갈바닉 치환반응 없이 pH 8에서 자기촉매도금을 진행하여 Ag를 코팅한 시료와 특성을 비교 분석하였다. Ag seed layer 형성을 위한 갈바닉 치환반응은 100 ml HNO₃ 와 900 mL 증류수에 15 g AgNO₃가 용해된 용액을 넣고 추가적으로 HNO₃를 사용하여 pH를 각각 pH 1 과 pH 4로 조절한 용액에서 전처리 과정을 진행한

200 g의 구리분말을 넣고 60°C에서 5분간 교반하며 진행되었다. 자기촉매 도금 반응은 60°C에서 10분 동안 32 g AgNO₃ 를 포함한 0.1 M Rochelle salt 용액에서 교반을 통하여 진행하였다. 코팅된 Cu 분말은 수세 전에 2 g Oleic acid를 첨가한 후 5분동안 교반 과정을 거쳐 내산화 코팅을 진행하고, 3회 수세/건조 후, 2 g Potassium Stearate (1%)를 포함한 100 ml 증류수에 다시 분산시켜 5분간 교반 과정을 거쳐 내열 코팅을 진행하였다. 내열코팅을 끝낸 시료를 증류수와 에탄올로 여러 번 수세 한 후에 600 ml 에탄올에 시료를 넣고 방청제인 20 ml Aromatic sulfonate (10%), 0.07 g Benzotriazole, 15 ml 2-butoxyethanol (7.5%)를 혼합하여 5 분간 표면처리를 진행하였다.

표면 처리까지 끝낸 시료는 수세 후 80°C에서 1 시간 동안 건조하였고, 140 mesh를 이용하여 입자를 분류하였다. 페이스트 제조는 660 g Ag-coated Cu dendritic 분말, 170 g 옥심형 실리콘 수지, 10 g methyltrimethoxysilane, 5 g Titanate chelate를 178 mL Toluene에서 혼합한 후 믹서 및 분산기를 사용하여 제조하였다. 이렇게 제조된 페이스트를 사용하여 ASTM D4935 규격에 따른 전자파 차폐율을 측정하기 위한 디스크를 제작하였다.

합성한 입자의 형상을 FE-SEM (jsm-6700f, JOEL)을 이용하여 비교 분석하였고, PSA (S3500, Microtrac) 장비를 이용하여 입자의 입도 분포를 분석하였다. 그리고 전자파차폐율을 Electro-Metrics사의 EM-2107A을 이용하여 측정하였고, 입자의 tap density는 Nanointech사의 NTPM10을 이용하여 ISO 3953 규격에 따라 측정하였고, 저항은 Nanointech사의 NI710PS를 이용하여 ASTM D257 규격에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

외부 전자파에 의한 전자기기를 보호하기 위하여, 외부에서 입사되는 전자파를 차폐제 표면에서 흡수

에 의한 감쇄(SE_a)와 반사에 의한 감쇄(SE_r)에 의해 내부로 전이되는 것을 막기위한 차폐 효과는 이상적으로 전자파 차폐 효율(EMI SE)에 의해 표현된다. (equation 1~3) 여기서 ρ는 비저항, f는 주파수, t는 차폐제 두께를 나타낸다. 흡수와 반사에 의한 차폐 효과 이외에 차폐제 내부반사에 의한 감쇄(SE_b)도 고려되어야 하지만 일반적으로 흡수에 의한 감쇄가 10dB 이상의 경우 내부반사는 무시된다. 차폐제의 차폐효율은 주파수에 의해 크게 영향을 받기 때문에 일반적으로 1 Ωcm 이하의 비저항 값을 요구한다. 고비용의 전자파 차폐의 측정이 힘들 경우 간접적으로 차폐제의 비저항과 두께 측정으로 예측할 수 있다 [16,17].

$$SE_a = 1.7t(f\rho)^{1/2} \tag{1}$$

$$SE_r = 50 + 10\log(1/\rho f) \tag{2}$$

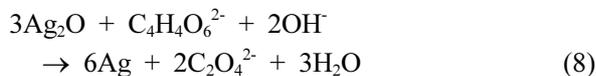
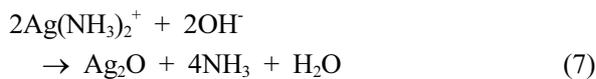
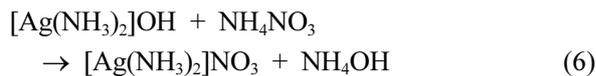
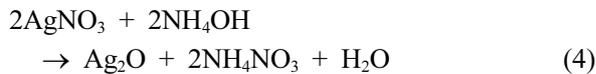
$$EMI SE = SE_a + SE_r = 50 + 10\log(1/\rho f) + 1.7t(f\rho)^{1/2} \tag{3}$$

그림 1은 전자파 차폐 도료 제조공정에 대한 간략한 schematic diagram을 보여준다. 먼저 금속 필러로 사용되는 Ag-coated Cu dendritic 분말 제조를 위하여, Cu 분말은 표면의 유기물 및 산화물 패시베이션 층 제거를 위하여 탈지 및 에칭 전처리 공정을 진행한다. 이후 표면 전처리된 Cu dendritic 분말은 두가지 방식의 무전해 도금에 의해 Ag layer를 표면에 코팅하였다. 이렇게 준비된 Ag-coated Cu dendritic 분말은 산화 및 변색을 방지하기위해 방청제, 내열 코팅제 및 내산화제에 의한 표면 후처리 공정을 거치고, 반복적인 수세 및 건조공정을 거쳐 금속 필러를 제조하게 된다. 합성된 금속필러는 용매, 바인더와 혼합 후 분산하여 페이스트를 준비하여 전자파 차폐제 도료를 제조하였다. 먼저 전처리 공정을 통하여 표면의 불순물이 제거된 Cu dendritic 분말에 적용되는 무전해 Ag 도금 공정은 Ag 이온과 환원제를 포함한 자기촉매 도금액에서



Fig. 1 Ag-coated Cu dendritic powder synthesis and paste manufacturing process

Ag 이온의 환원을 통하여 Cu 표면에 직접적으로 코팅하는 방식과, Cu 및 Ag의 표준환원전위차에 의해 자발적으로 발생하는 갈바닉 치환반응에 의해 Cu 표면에 Ag seed layer를 1차적으로 형성하고, 2차적으로 자기촉매 도금을 통하여 Cu 표면 및 Ag seed layer 위에서 Ag 코팅을 하는 두가지 방식을 적용하였다. 이단계 공정을 통한 Ag 도금의 경우는 Ag seed layer 형성을 위한 갈바닉 치환 반응의 pH를 제어하였다. 가장 일반적으로 사용되는 무전해 도금 방식인 자기촉매도금은 전해질내에 포함된 Ag 이온이 환원제에 의해 Ag 금속으로 환원되어 코팅하고자하는 기질의 표면 위에 형성된다. 자기촉매도금 반응을 위해 일반적으로 알려진 AgNO₃, NH₄OH, MgSO₄와 Rochelle salt로 알려진 KNaC₄H₄O₆·4H₂O 환원제를 포함한 전해질을 사용하였다. 암모니아 용액 속의 AgNO₃는 알칼리 용액에서 equation 4~6에서 보여주듯이 [Ag(NH₃)₂]NO₃ 형태의 complex를 형성한다. 형성된 silver ammonia complex는 equation 7, 8에서 나타난 것처럼 암모니아 용액내의 Rochelle salt 환원제와 반응하여 Cu dendritic 기저 표면에 Ag 금속을 코팅하게 된다 [18,19].



추가적으로 dendritic 형태의 Cu 표면 위에 효과적인 Ag 코팅을 하기 위하여, 일차적으로 Cu 표면에 Ag seed layer 형성은 갈바닉 치환반응에 의해 이루어진다. Equation 9~11에서 보여주듯이 두 소재의 표준환원전위의 차이에 의해 외부전원 및 환원제와 같은 외부 추진력없이 자발적으로 더 작은 표준환원전위를 갖는 Cu가 이온화되어 녹아 나가고 형성된 전자는 더 큰 표준환원전위를 갖는 Ag 이온을 Ag 금속으로 환원시킨다. 각 소재의 산화 및 환원 반반응의 표준환원전위의 합은 양의 값을 가질 경우 equation 12에서 보여지듯이 자유에너지

(ΔG)는 음의 값을 가지면서 열역학적으로 자발적인 반응이 발생하게 된다. 여기서 n은 전자수, F는 패러데이 상수를 각각 나타낸다. 일차적으로 갈바닉 치환반응에 의해 형성된 Ag seed layer를 갖는 Cu dendritic 분말은 이차적으로 Rochelle salt 환원제를 포함한 자기촉매도금 용액에서 Ag 코팅이 최종적으로 이루어진다 [20].

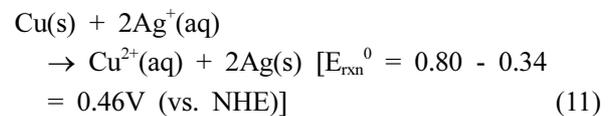
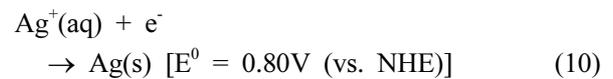
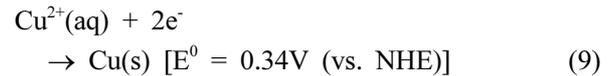


그림 2는 Rochelle salt를 포함한 pH 8의 자기촉매 도금용액에서 직접적으로 Ag-coated Cu dendritic 분말과 pH 1과 pH 4의 AgNO₃를 포함한 갈바닉 치환 반응 용액에서의 Ag seed layer 증착 공정 적용 이후 환원제를 포함한 자기촉매 도금 공정을 이차적으로 적용한 2%의 Ag 함량을 포함한 Ag-coated Cu dendritic 분말의 입도 분포와 탭밀도를 보여준다. 직접적으로 자기촉매 Ag 도금에 의해 형성된 Ag-coated Cu dendritic 분말은 37.34±19.91 μm의 평균 입자 크기와 표준편차를 갖는 입도 분포를 나타내고, 1.65 g/cm³의 탭밀도를 나타낸다. 이에 반하여 pH가 제어된 갈바닉 치환반응을 통하여 Ag seed layer를 형성한 후, 이차적으로 Ag 도금을 통해 준비된 분말의 경우는 입도분포와 탭밀도가 pH 4에서 35.88±18.52 μm, 1.73 g/cm³, pH 1에서 33.36±17.88 μm, 1.82 g/cm³을 각각 나타내었다. 입도분포의 경우 직접적인 Ag-coated Cu dendritic 분말보다 이단계 공정을 거친 Ag-coated Cu dendritic 분말이 평균 입자 크기가 감소하였고, 표준편차 역시 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한 갈바닉 치환반응의 pH가 낮아질수록 평균 입자 크기 및 표준편차가 더욱 감소함을 관찰 하였다. 탭밀도 역시 이 경향에 맞추어 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 dendrite 표면에 형성되는 Ag layer가 더욱 균일하게 올라가며 나타나는 현상과 갈바닉 치환반응을 포함한 이단계 공정의 경우 구리 분말 일부가 녹아 나가면서 Ag로 치환되는 과정을 거치면서 나타나

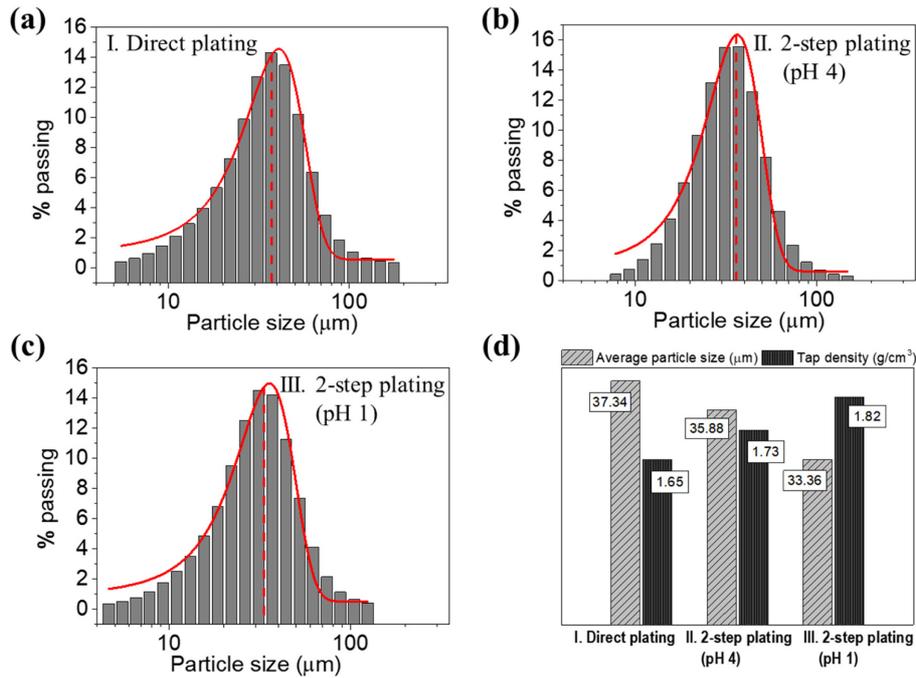


Fig. 2. Particle size distribution and tap density according to the synthesis process of Ag-coated Cu dendritic powders: (a) direct plating, (b) 2-step plating (pH 4), (c) 2-step plating (pH 1) and (d) comparison of particle size distribution and tap density according to synthesis process.

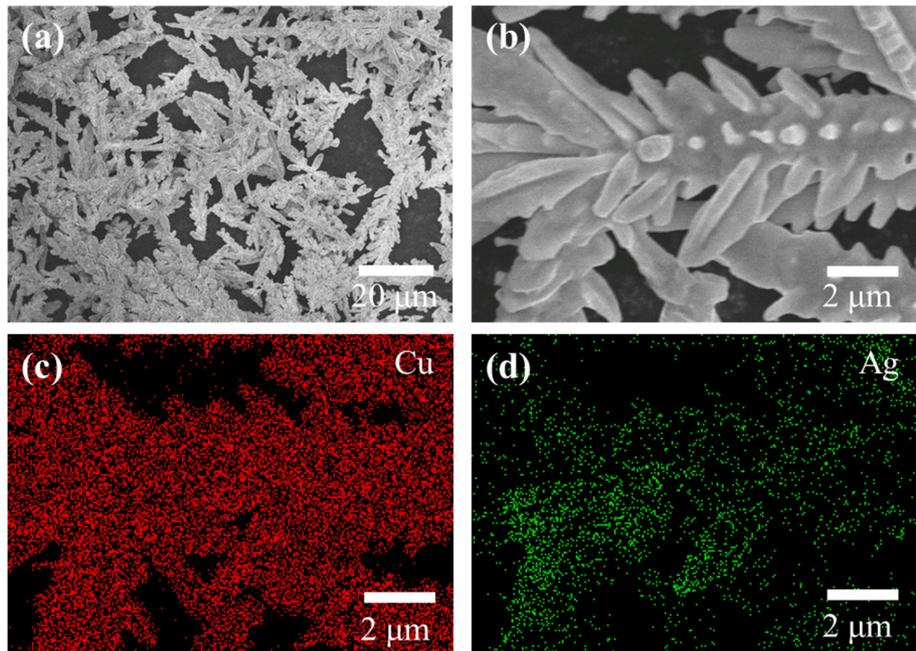


Fig. 3. Ag-coated Cu dendritic powders by 2-step electroless plating (pH 1): (a) low magnification SEM image, (b) high magnification SEM image, (c) Cu EDAX mapping, (d) Ag EDAX mapping.

는 현상이 복합적으로 나타나는 것으로 예상된다.
 높은 전자파 차폐효율을 갖는 차폐재 제조를 위해서는 전자파 차폐 필러는 낮은 비저항을 가져야 하고, 높은 비저항을 갖는 소재를 사용해야 한다. Dendrite 형태의 Cu 분말은 높은 전기전도도와 낮

은 비용 때문에 EMI shielding 소재로 활용하기에 매우 적합한 것으로 알려져 있다. Dendritic Cu 분말은 Cu 이온을 포함한 전해질에서 Al의 갈바닉 치환반응에 의해 상온에서 쉽게 만들어 진다. 하지만 표면 산화에 의해 차폐 성능이 저하되는 문제점을

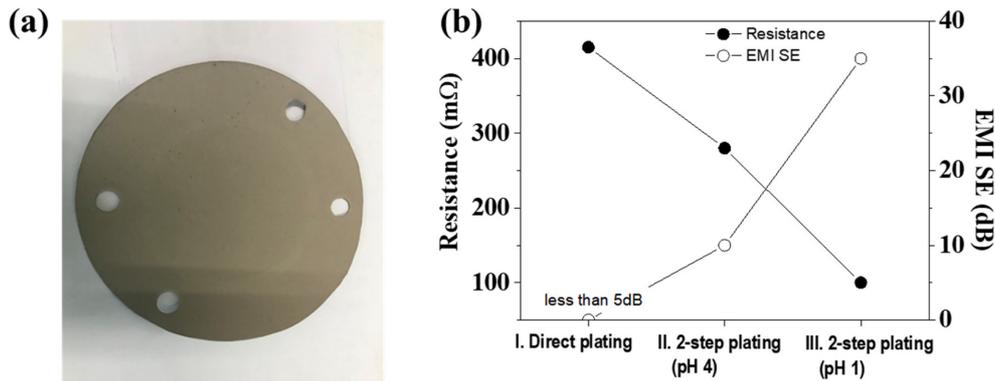


Fig. 4. (a) sample prepared for the evaluation of electromagnetic shielding properties, and (b) EMI SE properties at 1 GHz and resistance of Ag-coated Cu dendritic powders according to synthesis process

갖는다. Ag 필러의 경우는 높은 차폐율을 갖는 매우 이상적인 소재이나 고가이기 때문에 그 사용이 제한적이다. 높은 주파수의 전자파가 차폐체의 표면에서만 상호작용을 하는 현상인 skin effect를 고려하여 높은 비표면적을 갖는 Ag-coated Cu dendritic 필러의 사용은 차폐성능을 높이고 비용을 줄일 수 있는 매우 효과적인 방법으로 제시될 수 있다. 그림 3의 SEM 이미지는 pH 1에서 갈바닉 치환반응에 의해 Ag seed layer를 올린 후, 자기촉매 Ag 코팅을 이단계로 진행한 2% 함량의 Ag를 포함한 Ag-coated Cu dendritic 분말의 저배율 및 고배율 형상과, Cu 및 Ag의 EDAX mapping을 보여준다. 그림 3 (d)는 Cu dendrite 표면에 균일하게 Ag가 코팅된 것을 보여준다.

그림 4는 Ag-coated Cu dendritic 분말 기반의 페이스트로 제작된 EMI SE 측정용 샘플과 적용 분말에 따른 전기적 저항 및 EMI SE 수치를 보여준다. 페이스트 제조는 Ag-coated Cu dendritic 분말을 필러로 사용하고, oxime형 실리콘 수지와 Methyltrimethoxysilane, Titanate chelate 가교제 및 촉매를 톨루엔 용매에서 믹싱 및 분산을 통해 제조한다. 제조된 페이스트는 전자파차폐 시험을 위한 133 mm 직경의 원형에 60°의 각을 유지하고 있는 7 mm 직경의 4개의 홀을 갖는 규격 시료를 준비한다. (그림 4(a)). 그림 4(b)는 앞서 그림 2의 직접적인 Ag 코팅 및 pH가 제어된 일차적 Ag seed layer 코팅 공정을 포함한 이단계 Ag 코팅 공정에 따른 준비된 시편의 저항 및 EMI SE 특성은 Ag 코팅 공정에 따라 변화된 특성을 보여준다. Ag seed layer 형성 없이 직접적으로 Ag를 무전해 도금한 경우는 415Ω의 상대적으로 높은 저항을 나타내고, pH가 제어된 갈바닉 치환반응에 의해 Ag seed layer를 일차적으로 코팅 후 이단계로 무전해 도금을 한 경우

는 pH 4에서 280Ω, pH 1에서 100Ω으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 그림 2의 직접적인 Ag 코팅 및 pH가 제어된 일차적 Ag seed layer 코팅 공정을 포함한 이단계 Ag 코팅 공정에 따른 입도 분포와 탭밀도 변화에서 보여주었듯이, pH 1에서 갈바닉 치환반응을 거쳐 이단계 공정으로 Ag를 코팅한 경우 더욱 고밀도로 균일하게 코팅이 이루어졌을 것이라고 예상한 바와 일치된 결과를 보여준다. Cu 보다 표면 산화가 없고, 높은 전기전도도와 더욱 작은 skin depth를 갖는 Ag layer가 고밀도로 보다 균일하게 코팅된 경우 향상된 EMI SE 특성을 나타내기 때문에, 직접적인 무전해 Ag 코팅 샘플의 경우 1 GHz에서 5 dB 이하의 EMI SE 특성과 달리 pH 4 및 pH 1에서의 일차 Ag seed layer 형성 후 무전해 Ag 도금의 경우는 보다 향상된 10dB와 35dB EMI SE 특성을 각각 보여준다.

전자파 차폐 소재는 비전도성의 전자파 흡수 특성을 이용한 두꺼운 두께의 차폐체를 이용하여 skin depth를 증가시켜 사용하는 소재와 전도성의 금속 소재를 이용하여 전자파 반사 특성을 이용하는 차폐 소재가 있다. 일반적으로 금속 소재의 경우 차폐 효율은 소재의 전기전도도와 유전상수가 클수록 증가한다. 전도성 금속 필러를 포함한 복합소재 도료의 경우 금속 필러는 전자파를 반사 및 산란하고, 도료 내에 vehicle을 포함한 저항체는 전자파를 흡수하게 된다. 앞서 보여준 Ag의 고밀도의 균일한 코팅을 위한 무전해 도금공정 제어와 더불어, 차폐도료의 전도성 및 EMI SE를 향상 시키기 위해서 표면에 형성된 Ag layer의 함량을 제어 하였다. 그림 5는 pH 1에서 갈바닉 치환반응에 의해 Cu dendrite 표면에 Ag seed layer를 코팅한 후에, 다시 Ag⁺ 이온을 포함한 무전해 도금액의 농도를 제어

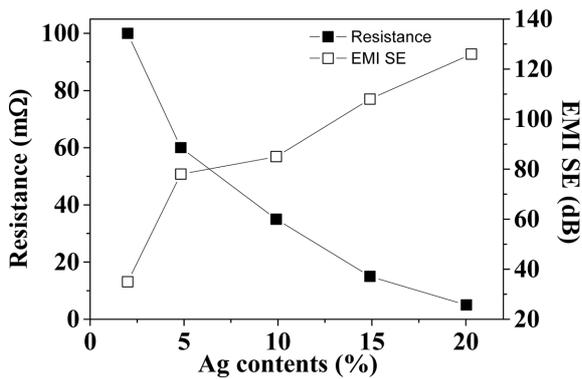


Fig. 5. EMI SE properties at 1 GHz and resistance according to Ag content of Ag-coated Cu dendritic powders.

하여 Ag 함량이 제어된 Ag-coated Cu dendritic 분말 기반의 차폐 도료의 저항 및 1GHz의 EMI SE 특성을 보여준다. Ag 함량은 ICP 분석을 통하여 평가하였다. 그림 4(b)에서 나타낸 것처럼 2% Ag 함량의 Ag-coated Cu dendritic 분말을 사용한 경우 100Ω 저항과 35dB EMI SE는 Ag 함량이 4.8%, 9.9%, 14.9%, 20.3%로 증가함에 따라 저항은 60Ω에서 5Ω으로 감소하였고, EMI SE는 78 dB에서 126 dB로 향상되는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu dendritic 분말에 Ag를 코팅하여 Ag-coated Cu dendritic 필러를 합성하고, 전자파 차폐 도료를 제작하여 전자파 차폐 특성을 평가하였다. Ag 코팅은 Cu dendritic 분말에 직접적인 무전해 도금 공정에 의한 Ag-coated Cu dendritic 필러 제조와 pH가 제어된 갈바닉 치환반응에 의한 Ag seed layer 형성 후에 이단계로 Ag 무전해 도금 공정을 거쳐 Ag-coated Cu dendritic 필러를 제조하는 공정을 적용하여 합성된 분말의 특성을 비교 평가 하였다. 먼저 제조공정에 따른 Ag-coated Cu dendritic 필러의 입도분포와 탭밀도 분석은 pH1에서 seed layer를 형성 후 준비된 Ag-coated Cu dendritic 필러의 경우 상대적으로 가장 작은 $33.36 \pm 17.88 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기와 1.82 g/cm^3 의 높은 탭밀도를 나타낸다. 이 결과와 일치하여 상대적으로 작은 100Ω의 저항을 나타내며, 1GHz에서 상대적으로 증가한 35dB의 EMI SE 값을 나타내었다. 이는 직접적인 Ag의 무전해 도금보다 Ag seed layer 형성을 위한 갈바닉 치환반응 후에 Ag 무전해 도금 공정을 이단계로 적용한 경우 더 고밀도의 얇고 균일한 Ag layer가 형성되고, 이에 따른 전자

파 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 추가적으로 Ag 무전해 도금 공정을 통한 Ag-coated Cu dendritic 분말의 Ag 함량이 2%에서 20.3%로 증가할수록 EMI SE는 35dB에서 126dB까지 향상되는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2018년도 중소벤처기업부의 기술개발 사업 지원에 의한 연구임 [과제번호: S2582873].

Reference

- [1] C.-Y. Huang and J.-F. Pai, Optimum conditions of electroless nickel plating on carbon fibres for EMI shielding effectiveness of ENCF/ABS composites, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 261-267.
- [2] J.A. Pomposo, J. Rodríguez and H. Grande, Polypyrrole-based conducting hot melt adhesives for EMI shielding applications, *Synth Met.* 104 (1999) 107-111.
- [3] S.-S. Tzeng and F.-Y. Chang, EMI shielding effectiveness of metal-coated carbon fiber-reinforced ABS composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 302 (2001) 258-267.
- [4] G.B. Cheng, Solution synthesis of copper microflowers, *ELECTRON MATER LETT.* 5 (2009) 201-204.
- [5] M. Haque and M. Quamruzzaman, Survey on Effect of EMF Emitted by CRT Computer Monitors in Bangladesh, *Univers. J. Electr. Electr. Eng.* 3 (2015) 149-158.
- [6] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sens. Actuator B-Chem.* 3 (1991) 147-155.
- [7] S. Geetha, K. Satheesh Kumar, C.R. Rao, M. Vijayan and D. Trivedi, EMI shielding: Methods and materials—A review, *J Appl Polym Sci.* 112 (2009) 2073-2086.
- [8] W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu and W. Song, Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity, *Nanoscale.* 6 (2014) 1622-1628.
- [9] S. Jeong, S.H. Lee, Y. Jo, S.S. Lee, Y.-H. Seo, B.W. Ahn, G. Kim, G.-E. Jang, J.-U. Park and B.-H. Ryu, Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors, *J.Mater. Chem. C.* 1 (2013) 2704-2710.
- [10] W. Li, M. Chen, J. Wei, W. Li and C. You,

- Synthesis and characterization of air-stable Cu nanoparticles for conductive pattern drawing directly on paper substrates, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1949.
- [11] H. Jiang, K.-S. Moon, J. Lu and C. Wong, Conductivity enhancement of nano silver-filled conductive adhesives by particle surface functionalization, *J Electron Mater.* 34 (2005) 1432-1439.
- [12] A. Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat and D. Zitoun, Ag dewetting in Cu@ Ag monodisperse core-shell nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 3093-3100.
- [13] M. Grouchko, A. Kamyshny and S. Magdassi, Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 3057-3062.
- [14] M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano and M. Horigome, Preparation of Cu@ Ag core-shell nanoparticles using a two-step polyol process under bubbling of N₂ Gas, *Chem. Lett.* 38 (2009) 518-519.
- [15] X. Xu, X. Luo, H. Zhuang, W. Li and B. Zhang, Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3987-3991.
- [16] B. Yuan, L. Yu, L. Sheng, K. An and X. Zhao, Comparison of electromagnetic interference shielding properties between single-wall carbon nanotube and graphene sheet/polyaniline composites, *J. Phys. D.* 45 (2012) 235108.
- [17] S. Yang, K. Lozano, A. Lomeli, H.D. Foltz and R. Jones, Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 36 (2005) 691-697.
- [18] A. Sawhney, A. Agrawal, P. Patra and P. Calvert, Piezoresistive sensors on textiles by inkjet printing and electroless plating, *Mater Res Soc Symp Proc.* 920 (2006).
- [19] H.T. Hai, J.G. Ahn, D.J. Kim, J.R. Lee, Y. Jang, H.S. Chung and C.O. Kim: *Advanced Materials Research*, 2007, p. 570-574.
- [20] W. Li, J.A. Virtanen and R.M. Penner, A nanometer-scale galvanic cell, *J Phys Chem.* 96 (1992) 6529-6532.