

## 무전해 니켈 도금된 폴리스티렌 복합 입자 제조 및 도금 조건의 영향

김병철 · 박진홍 · 이성재<sup>†</sup>

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2009년 7월 31일 접수, 2009년 10월 22일 수정, 2009년 10월 25일 채택)

### Preparation of Composite Particles via Electroless Nickel Plating on Polystyrene Microspheres and Effect of Plating Conditions

Byung Chul Kim, Jin Hong Park, and Seong Jae Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering,

The University of Suwon, Gyeonggi 445–743, Korea

(Received July 31, 2009; Revised October 22, 2009; Accepted October 25, 2009)

**초록:** 무전해 니켈 도금법을 사용하여 단분산 폴리스티렌 입자 표면에 니켈이 도금된 고분자 코어/금속 셸의 복합 입자를 제조하였다. 단분산 입자는 분산중합으로 제조하였는데 사용한 분산매질의 종류에 따라 다양한 크기의 단분산 폴리스티렌 입자를 제조할 수 있었다. 그 중 직경 3.4  $\mu\text{m}$  크기의 단분산 폴리스티렌 입자를 선택하여 무전해 니켈 도금을 시도하였다. 니켈 도금에 영향을 미치는 도금 조건을 파악하기 위하여 활성화제인  $\text{PdCl}_2$ 의 농도, 착화제인 glycine의 농도와 니켈 도금액의 투여 시간에 따른 니켈 도금된 폴리스티렌 복합 입자의 모폴로지를 관찰하였다. 본 연구조건 하에서는  $\text{PdCl}_2$ 의 농도 0.4 g/L, glycine 농도 1 M 이상인 경우 폴리스티렌 입자 위에 균일한 두께의 니켈층을 형성하였고 석출되는 니켈도 적었다. 도금 시간 2 시간 중에서 동일량의 도금액을 투여 속도를 달리하며 도금한 경우 모폴로지 상의 뚜렷한 차이는 없었으나 0.15 mL/min 속도로 1시간 동안 투여한 경우가 상대적으로 균일한 도금 특성을 보여 주었다.

**Abstract:** Polymer core and metal shell composite particles have been prepared by the electroless nickel plating on the surface of monodisperse polystyrene microspheres. Various sizes of polystyrene particles with highly monodisperse state could be synthesized by controlling the dispersion medium in dispersion polymerization. Electroless nickel plating was performed on the polystyrene particle with diameter of 3.4  $\mu\text{m}$ . The morphology of polystyrene/nickel composite particles was investigated to see the effect of the plating conditions, such as the  $\text{PdCl}_2$  and glycine concentrations and the dropping rate of nickel plating solution, on nickel deposition. With  $\text{PdCl}_2$  and glycine concentrations at more than 0.4 g/L and 1 M, respectively, more uniform nickel layer and less precipitated nickel aggregates were formed. At the given plating time of 2 h, the same amount of plating solution was introduced by varying the dropping rate. Though the effect of dropping rate on particle morphology was not noticeable, the dropping rate of 0.15 mL/min for 60 min showed rather uniform plating.

**Keywords:** monodisperse polystyrene particle, electroless nickel plating, pre-treatment condition.

## 서 론

단분산 고분자 입자를 제조하는 중합방법은 일반적으로 현탁중합, 분산중합, 유화중합, 침전중합 등 다양한 방법이 활용되고 있다.<sup>1–5</sup> 이러한 중합방법 중에서  $\mu\text{m}$  규모의 입자를 제조하기 위한 가장 일반적인 중합법은 분산중합이다. 유화중합의 경우 아주 우수한 단분산 입자를 제조할 수 있으나 크기가  $\mu\text{m}$  미만이어서 단일 단계 중합으로는  $\mu\text{m}$  크기를 얻기가 어렵다. 현탁중합의 경우 10–2000  $\mu\text{m}$  정도의 다분산 입자 제조에 그치는데, 이는 균일하고 강한 교반조건을 유지하

라도 단량체 액적의 분포가 매우 넓고 중합 도중 액적간의 콜로이드 불안정성으로 인해 단분산 입자를 구하기 힘들다.<sup>6</sup> 이에 비해 분산중합은 다양한 극성의 분산용매를 단독으로 사용하거나 유기용매를 혼합 사용하여 1–5  $\mu\text{m}$  정도의 단분산 입자를 비교적 쉽게 제조할 수 있다. 또한, 조성물의 변화, 즉 단량체의 농도, 분산 안정제의 분자량과 농도, 개시제의 종류 및 농도, 중합속도, 교반속도에 따라 크기와 입도분포를 조절할 수 있다. 침전중합의 경우 높은 가교도를 갖는 입자를 제조하는데 적합하지만 분산중합에 비해서 입자를 얻는 과정이 복잡하며 재현성 또한 떨어진다.<sup>5</sup>

한편, 전자제품의 소형화 및 경량화를 위해 새로운 패키징용 재료 개발에 많은 노력을 기울이고 있는데 그 중 하나가 anisotropic con-

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

ductive films(ACF)이다. ACF는 Figure 1에 보인 바와 같이 도전성, 절연성, 접착성의 세 기능을 모두 지녀야 하는 재료로 디스플레이 패널과 회로부 전극 사이에 작용하며 열압착에 의해 두 부위가 접착되어 열압착 방향으로는 전기적 접속이, 면방향으로는 전기 절연이 이루어져야 한다. 세 기능을 동시에 발휘하기 위해서는 절연성이 우수한 접착 재료가 사용되어야 하며, 전기적인 접속을 이루기 위하여 균일한 크기의 도전성 입자가 고르게 분포되어야 한다.<sup>7</sup> 도전성 입자는 크게 두 종류로 나누어 볼 수 있는데 하나는 입자 자체가 전도성 금속으로 되어있는 경우이고 다른 하나는 내부가 절연성 물질로 되어있는 경우이다. 전체가 전도성 금속 입자로 되어있는 경우 밀도가 높아 입자의 침강 현상이 심각하게 나타나고 고른 분산 조건의 확보가 어려운 반면, 절연성 고분자 입자 위에 전도성 금속, 주로 Ag, Ni, Au를 코팅시킨 복합입자의 경우는 밀도가 낮아 분산성 확보에 유리하여 ACF 시스템에 주로 적용되어 왔다.<sup>8</sup>

도전성 입자는 주로 단분산 고분자 입자에 니켈층을 도금한 후, 산화 방지 및 전류의 흐름성을 향상시키기 위해 니켈층 위에 금층으로 도금하는 방법을 사용하고 있다. 따라서, 고분자 입자 위에 니켈층을 코팅하는 기술이 도전성 입자 제조의 핵심이라 할 수 있다. 고분자 재료 표면에 금속막을 형성시키는 방법은 진공증착, 스퍼터링(sputtering), 무전해 도금 등의 방법이 사용될 수 있지만, 그 중에서도 무전해 도금법은 고분자 입자와 같이 미세한 삼차원 형상의 기질 표면에 얇은 금속층을 고르게 형성시킬 수 있어 널리 사용되고 있다.

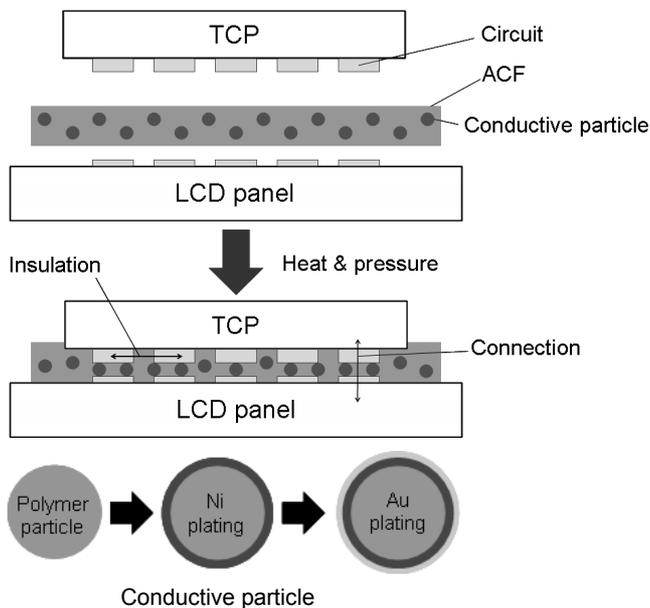
무전해 니켈 도금시 고분자 입자의 전처리 및 도금 조건의 선정은 매우 중요하다. 선행된 연구를 살펴보면, Hagiwara 등은 폴리스티렌 입자를 크롬산, polyethylene glycol, SnCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>로 일련의 전처리 과정을 거쳐 도금조에 분산시킨 후 니켈 용액(NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O)과 환원제(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)와 NaOH를 용해시킨 혼합 용액을 각각 투여하여 무전해 도금을 실시하였다.<sup>9</sup> 이때 착화제(complexing agent)로 glycine을 사용한 경우 도금 상태가 가장 우수하다고 보고하였다.

Motizuki 등은 폴리스티렌 입자를 전처리한 후 같은 방법으로 무전해 도금을 실시하면서 활성화 용액(activation solution), 도금조의 pH, 온도 등을 변화시킨 결과 활성화 과정에서는 SnCl<sub>2</sub>와 PdCl<sub>2</sub>의 농도 비를 적절히 유지하고 도금조의 pH를 4-6으로 한 경우가 최적인 것으로 보고하였다.<sup>10</sup> Chun 등은 무전해 도금의 전처리 공정에서 SnCl<sub>2</sub>를 사용하는 sensitization 과정을 생략하고 니켈 도금하는 방법에 대해 고찰했는데 고분자 입자 표면의 개질 상태에 따라 금속 도금이 영향을 받는다고 보고하였다.<sup>11</sup> Kim 등은 polymethyl methacrylate/hexanediol diacrylate 가교 고분자 입자를 대상으로 전처리 조건, 도금조 온도와 pH 등의 변화에 따른 도금 속도, 도금면의 상태를 고찰하였다.<sup>12</sup> 최근 Lim 등은 폴리스티렌 및 공중합체 또는 다분산성 polymethyl methacrylate 입자를 은(silver) 화합물 복합체를 이용하여 실시한 무전해 도금에서 다양한 반응조건 및 콜로이드 안정제의 유무가 은 도금면의 균일성에 미치는 영향을 조사하였다.<sup>13,14</sup> Lee 등은 폴리스티렌 입자에 니켈/금을 무전해 도금할때 고분자 입자 표면의 화학적 개질 상태에 따른 도금층의 표면 모폴로지에 대해 보고하였다.<sup>15</sup>

본 연구에서는 분산중합법에 의해 단분산 폴리스티렌 입자를 제조한 다음 무전해 니켈 도금으로 폴리스티렌/니켈 복합 입자를 제조하여 전처리 조건 및 도금 조건이 니켈 도금면에 미치는 영향을 고찰하였다. 특히, 문헌상으로 보고된 바가 없었던 활성화제인 PdCl<sub>2</sub>의 농도, 착화제인 glycine의 농도, 도금 용액의 투여 속도에 따른 니켈 도금층의 균일성 및 복합 입자의 분산성에 대해 고찰하였다.

## 실 험

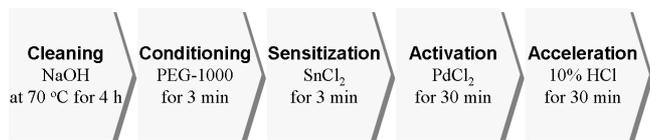
**폴리스티렌 단분산 입자 제조.** 다양한 크기의 단분산 폴리스티렌 입자를 제조하기 위하여 분산 용매의 변화에 따른 분산중합을 실시하였다. 중합 원료인 스티렌 단량체는 감압증류하여 사용하였고 개시제로는 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, Aldrich)을 사용하였다. 분산 안정제로는 polyvinyl pyrrolidone(PVP, M<sub>w</sub>=40000 g/mol, Aldrich)을, 분산매질로는 알코올과 증류수를 사용하였다. 단분산 입자 제조를 위한 중합 표준조건을 Table 1과 같이 설정하여 조성물을 500 mL의 이중자켓 중합 반응기에서 환류냉각기를 부착하고 질소 분위기를 유지하며 70 °C에서 24시간 동안 중합하였다. 분산매질의 극성은 입자 크기와 밀접한 관련이 있으므로, 입자의 크기를 조절하기 위하여 butanol 외에도 ethanol, isopropanol을 사용하여 중합하였다. 또한, 증류수 첨가 유무에 따른 입자의 크기도 파악하였다. 제조된 단분산 폴리스티렌 입자는 광학현미경(RM-TH-10, Meiji), 주사 전자현미경(SEM: JSM 5200, Jeol) 및 고분해능 주사 전자현미



**Figure 1.** Schematic of TCP/LCD assembly and conductive particle for ACF.

**Table 1. Standard Composition for the Preparation of Mono-disperse Polystyrene Particles by Dispersion Polymerization**

Chemical	Amount (g)
Styrene	20
AIBN	0.2
PVP	0.8
Butanol	100
Water	5



**Figure 2.** Pre-treatment procedure of polystyrene seed particle for electroless nickel plating.

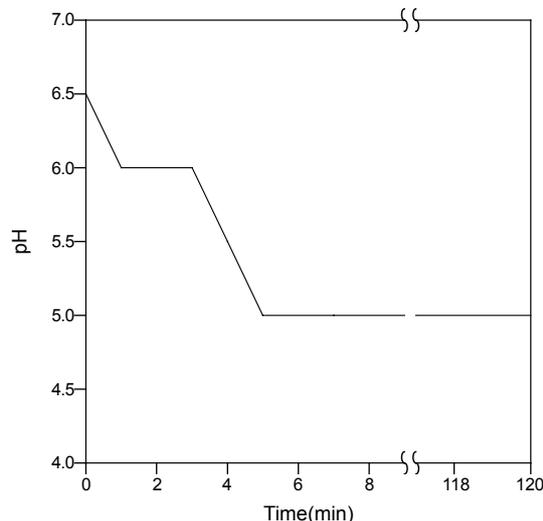
**Table 2.** Bath and Dropping Solution Composition for Electroless Nickel Plating

Bath composition	
Dodecyltrimethyl ammonium bromide	0.015 g
Lead(II) nitrate	0.00015 g
H <sub>2</sub> O	127.5 g
40000 g/mol PVP	0.015 g
Ni plating solution	
Nickel(II) sulfate(1 M)	2.365 g
Glycine(1 M)	0.675 g
Reducing agent solution	
Sodium hypophosphite(3 M)	2.375 g

경(FE-SEM: JSM 6700F, Jeol)을 사용하여 관찰하였다.

**폴리스티렌 입자의 전처리.** 고분자 입자의 도금 전 전처리 과정은 일부 문헌에서 제시한 자료를 기초로 설정하였다.<sup>9,10,12</sup> 본 연구에서 사용한 전처리 과정 및 사용조건은 Figure 2에 주어져 있다. 먼저 분산중합에 의해 제조된 단분산 폴리스티렌 입자 1 g을 NaOH 용액(1.6 g/100 mL)에 70 °C, 4시간 조건으로 세정 과정을 거친 후, 원심분리하여 가라앉은 입자를 증류수로 세척하였다. 다음 단계로 polyethylene glycol(PEG-1000,  $M_n=950-1050$  g/mol, Aldrich)을 증류수에 용해(0.08 g/100 mL)시켜 세척된 입자를 넣고 3분간 교반시켜 conditioning 과정을 거친 후 다시 증류수로 세척하였다. 교반과 세척을 반복하며 SnCl<sub>2</sub>를 사용(0.8 g/100 mL)한 sensitization 과정을 3분간, PdCl<sub>2</sub>를 사용(0.04 g/100 mL)한 activation 과정을 30분간 거쳤다. 이후 10% HCl 용액을 이용한 acceleration 과정을 상온에서 30분간 거친 후 증류수로 세척하였다. 전처리 과정을 거친 입자는 흰색에서 갈색으로 변하는 모습을 보여 주었다.

**무전해 니켈 도금.** 전처리를 거친 폴리스티렌 입자는 온도와 pH가 조절되는 초음파 도금조에 잘 분산시킨 후 각각 다른 농도의 니켈 도금 용액(nickel sulfate, glycine)과 환원제 용액(sodium hypophosphite)을 각각 0.15 mL/min의 속도로 60분 동안 총 9 mL 투여 후 60분 동안 추가 반응시키는 방법으로 총 2시간 동안 무전해 도금을 실시하였다. 도금조 용액, 니켈 도금액 및 환원제 용액의 조성은 Table 2에 주어져 있다. 반응조건은 50 °C에서 초음파 분산과 아울러 4-blade pitched turbine으로 교반속도를 120 rpm으로 유지하였고, pH는 Figure 3에 주어진 바와 같이 초기 5분간 6.5에서 5로 점차 하락시켜 반응 종료까지 pH 5를 유지하였다. 이때, pH 조절을 위해서 1.5 M의 NaOH를 사용하였다. 니켈 도금 용액과 환원제 용액이 투여되면 갈색이었던 입자가 검정색으로 변하며 도금이 진행되는 모습을 보여 주었다. 니켈 도금된 복합 입자의 형상은 전자현미경으로 관찰하였으며 도금된 니켈 금속층의 결정 구조는 X-선 회절(XRD: D8 Advance, Bruker) 분석을 통해 확인하였다. 니켈 도금된 복합 입자

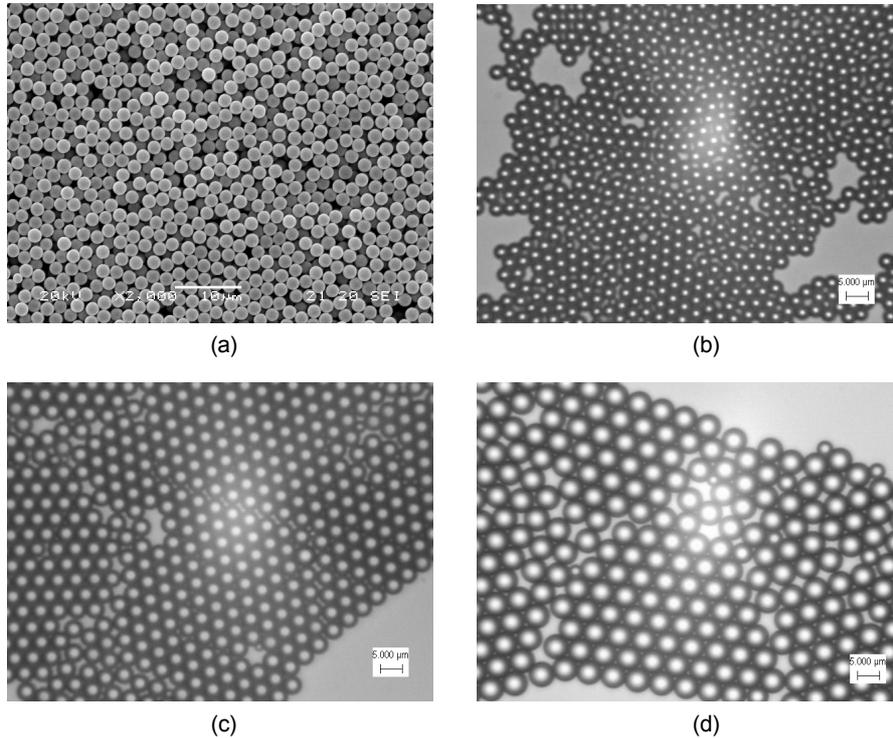


**Figure 3.** Controlled profile of pH value during the initial stage of electroless nickel plating process.

의 도금층 형상 및 두께를 확인하기 위하여 복합 입자를 toluene에 넣고 1시간 동안 초음파 처리하여 입자의 분쇄와 아울러 폴리스티렌 입자를 용해시켰다. 용해된 폴리스티렌 성분과 toluene은 acetone과 증류수를 이용하여 제거한 다음, 전자현미경 및 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통해 도금된 셸(shell)의 형상, 두께 및 도금층의 구성 원소를 확인하였다.

## 결과 및 토론

**폴리스티렌 입자 합성시 분산매질의 영향.** 분산중합에 의한 입자 생성과정은 중합반응 초기에 분산매질의 극성에 따라 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>5,16-19</sup> 중합 초기 반응물의 극성이 증가하면 성장하던 올리고머 라디칼이 분산매질에 대한 용해도가 감소하여 침전 현상이 일어나게 되며 침전되는 고분자는 주위에 존재하는 분산 안정제와 흡착 및 그래프트화 반응에 의해 안정화되는데, 극성의 증가로 중합초기에 많은 수의 핵이 생성되어 최종적으로 입경이 작은 입자가 생성된다.<sup>5</sup> 본 연구에서는 다양한 분산매질을 사용하여 분산중합을 진행하였고 분산매질에 따른 폴리스티렌 입자의 전자현미경 및 광학현미경 사진 결과를 Figure 4에 나타내었다. 현미경 사진에서 제시된 입자의 직경은 최소 20개 이상의 입자에 대한 평균값을 취한 것이다. Figure 4(c)에서 볼 수 있듯이 butanol을 분산매질로 사용할 경우 중합초기 분산매질의 극성이 Figure 4(a)의 ethanol, Figure 4(b)의 isopropanol보다 낮아서 상대적으로 성장하는 올리고머의 용해도가 증가한다. 이로 인하여 분산매질에 침전되는 임계 분자량을 갖는 고분자 수가 감소하여 적은 수의 핵이 생성되므로 결국 입경이 증가하게 된다. 또한, 증류수의 조성 변화에서도 증류수 함량을 감소시키면 Figure 4(d)에서처럼 입경이 더욱 증가하고 있다. 이는 극성 용매인 증류수 함량의 감소로 분산매질 내의 극성이 낮아져 임계 분자량이 증가하게 되고 생성된 올리고머는 느리게 침전하여 적은 수의 핵을 생성시켜 결국 입경이 증가하는 것이다. 하지만, 입자가 커질수록 상대적으로 단분산 달성에는 불리해진다.

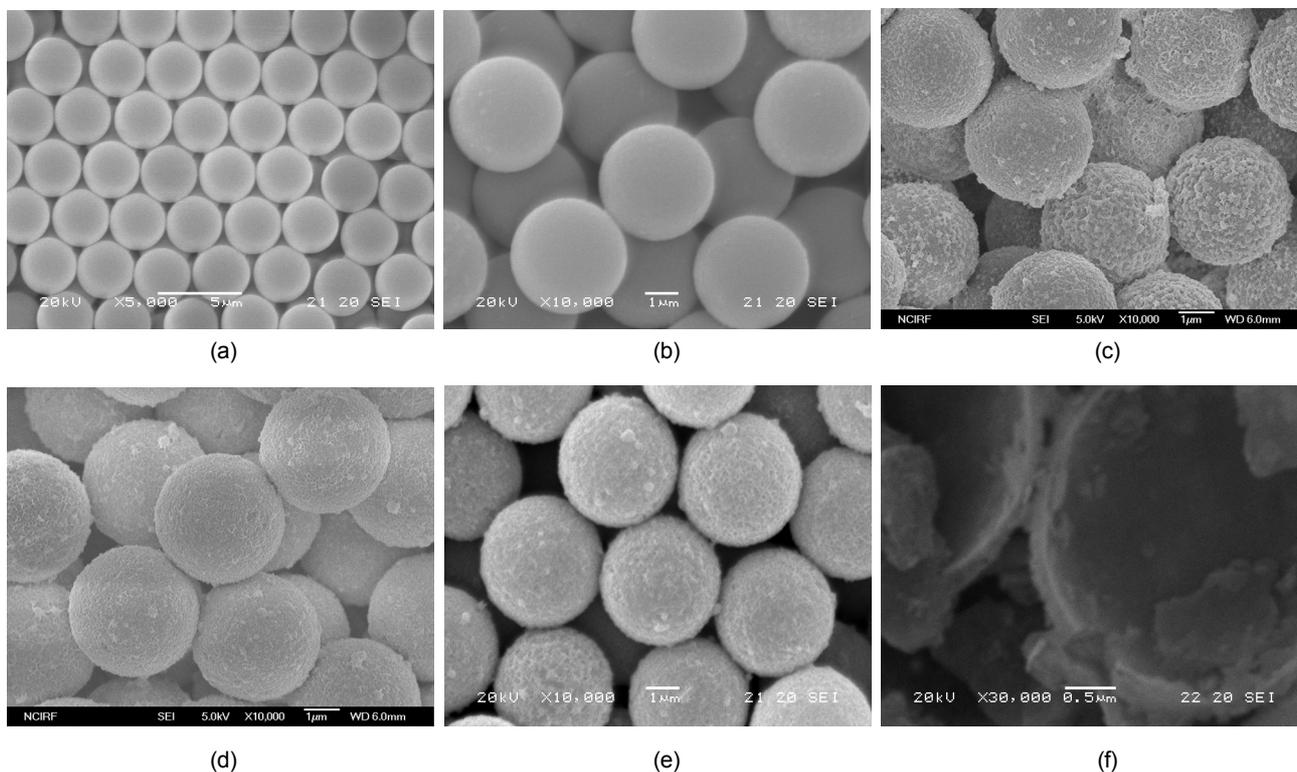


**Figure 4.** SEM and OM photographs of polystyrene particles prepared by dispersion polymerization with different dispersion media: (a) ethanol 100 g (diameter: 2.0  $\mu\text{m}$ ); (b) isopropanol 100 g (diameter: 3.0  $\mu\text{m}$ ); (c) butanol 100 g (diameter: 4.2  $\mu\text{m}$ ); (d) butanol 105 g, water 0 g (diameter: 5.4  $\mu\text{m}$ ). All other chemical compositions are shown in Table 1. Scale bars are 10  $\mu\text{m}$  in (a) and 5  $\mu\text{m}$  in (b)–(d).

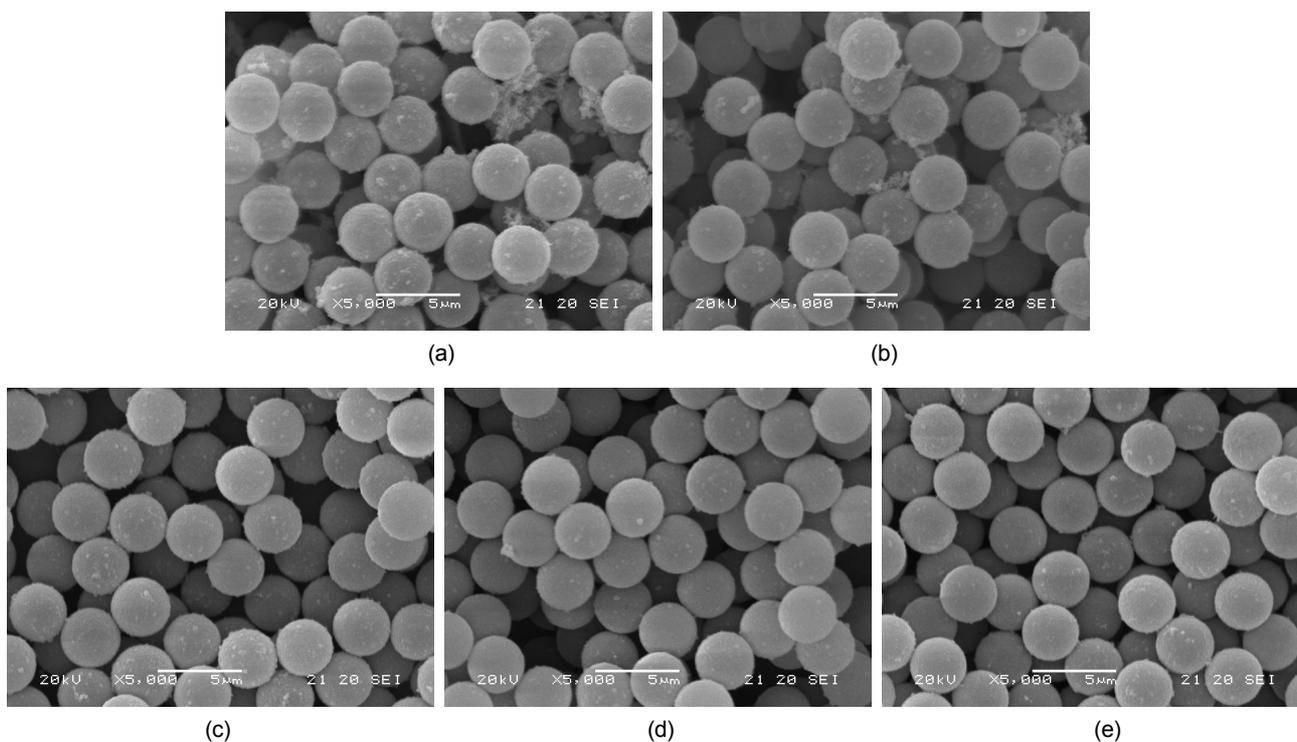
**전처리 PdCl<sub>2</sub> 농도의 영향.** 고분자 입자 위에 금속이 도금된 표면을 잘 관찰하기 위해서는 단분산을 유지하면서 직경이 큰 고분자 입자가 유리하므로 butanol과 증류수를 분산매질로 사용하였다. 또한, 니켈 도금을 위한 씨드 입자로 사용하기 위해서는 충분한 양의 단분산 입자를 필요로 하므로, Table 1에서 제시된 함량을 과량 사용하여 단일 단계의 분산중합으로는 매우 우수한 단분산성을 유지하면서 비교적 크기가 큰 직경 3.4  $\mu\text{m}$ 의 폴리스티렌 입자를 제조하였고, 이를 도전성 입자 제조를 위한 고분자 씨드 입자로 사용하였다. 무전해 도금을 하기 위해서는 고분자 입자의 전처리 과정이 필수적인데, 그 중 니켈 도금에 앞서 sensitization 역할을 하는 SnCl<sub>2</sub>와 activation 역할을 하는 촉매인 PdCl<sub>2</sub>의 농도 변화가 무전해 도금에 미치는 영향에 대해 조사하였다. Hagiwara 등이<sup>9</sup> 선행한 연구 결과에서 SnCl<sub>2</sub>와 PdCl<sub>2</sub>의 비율을 20:1로 제시하였으나 고분자 입자의 양을 명시하지 않아 정량적인 PdCl<sub>2</sub>의 필요 농도를 알 수 없다. 본 실험에서는 폴리스티렌 입자의 양을 1 g으로 정량화한 후 전처리 과정에 필요한 PdCl<sub>2</sub>의 농도를 알아보기 위하여 Figure 5와 같이 농도변화를 주어 무전해 도금 상태를 관찰하였다. 그 결과 PdCl<sub>2</sub>를 사용하지 않을 경우에는 Figure 5(a)에 나타난 폴리스티렌 씨드 입자와 같은 크기의 도금이 전혀되지 않은 입자로 남아 있음을 확인하였고, PdCl<sub>2</sub> 농도가 점차 높아질수록 Figure 5(b), (c), (d), (e)처럼 무전해 도금이 잘 진행됨을 확인하였다. PdCl<sub>2</sub>의 농도가 충분하지 않았을 경우 Figure 5(b)처럼 도금이 거의 되지 않는 경우와 Figure 5(c)처럼 도금이 불균일하게 일어나는 경우를 확인할 수 있었다. 또한, 필요 이상의 농도가 되었을 경우 Figure 5(e)처럼 도금면에 더 이상의 차이가 나타나지 않

음을 알 수 있었다. 본 연구에서 도출한 최적의 도금 조건은 Figure 5(d)에 주어진 PdCl<sub>2</sub> 농도 0.4 g/L, SnCl<sub>2</sub> 농도 8 g/L로 나타났다. 도금된 복합 입자의 크기를 Figure 5(a)의 폴리스티렌 입자 크기와 비교해 보면 도금층의 두께가 135 nm 정도임을 유추할 수 있는데, 도금층의 두께를 전자현미경으로 관찰한 Figure 5(f)에서도 대략적으로 확인된다. 이는 선행 연구자들의 연구결과에서 제시하는 니켈 도금의 두께인 36~175 nm 범위,<sup>11</sup> 148 nm,<sup>15</sup> 100 nm의<sup>20</sup> 경우와도 유사한 결과이다.

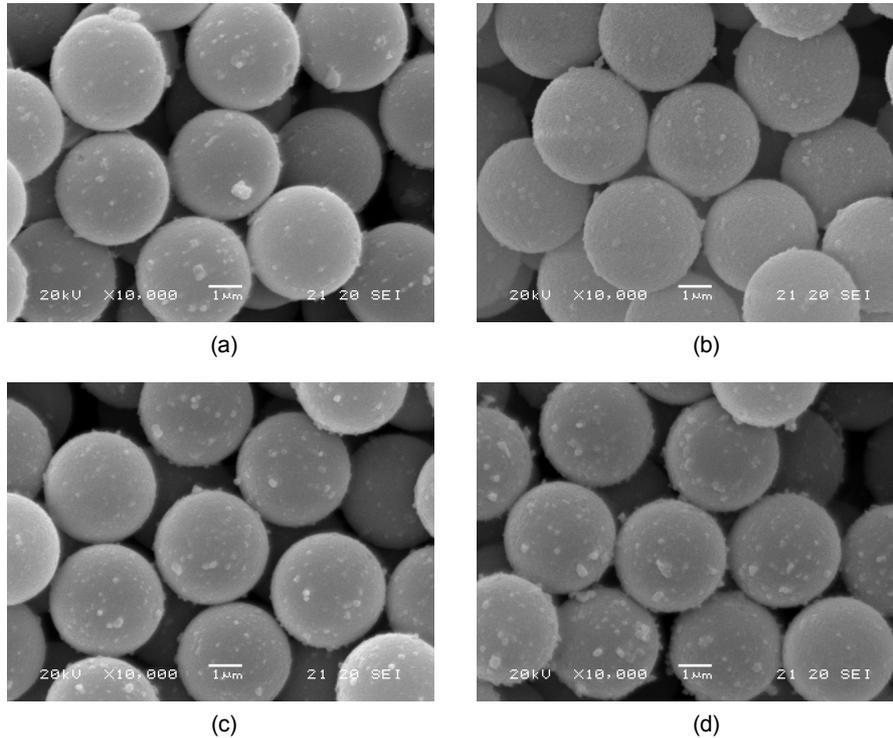
**무전해 도금시 착화제 Glycine 농도의 영향.** 폴리스티렌 입자 표면에 도금된 니켈층의 안정성 및 균일도는 도금조의 원료 구성과 도금 조건에 큰 영향을 받게 된다. 앞서 진행한 연구자들의 결과를 보면 dl-malic acid, sodium tartrate, ammonium acetate, glycine을 착화제로 사용한 경우 glycine이 가장 매끄럽고 균일한 도금층을 형성하는 것으로 보고하고 있다.<sup>9,10</sup> 이에 본 연구에서는 분산중합에 의해 만들어진 단분산 폴리스티렌 입자를 PdCl<sub>2</sub> 0.4 g/L와 SnCl<sub>2</sub> 8 g/L의 조건에서 전처리한 후 무전해 도금시 glycine의 농도가 니켈 도금에 미치는 영향을 알아보기 위해 Figure 6과 같이 농도를 바꾸어 가며 실험하였다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 glycine이 첨가되지 않은 경우에도 도금층이 형성되는 것을 확인할 수 있으나 glycine의 농도가 낮아질수록 입자의 표면에 붙어 있는 작은 니켈 입자와 독립적으로 석출된 니켈 aggregates의 양이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, glycine의 농도가 일정 농도에 이르지 못하면 콜로이드상의 작은 니켈 입자들이 고분자 입자 표면에 부분적으로 흡착되어 균일한 니켈층을 얻기는 어려워 보인다. Glycine의 농도가 증가함에 따라 니켈 aggre-



**Figure 5.** SEM micrographs of nickel-coated polystyrene particles showing the effect of PdCl<sub>2</sub> concentration, where SnCl<sub>2</sub> concentration is kept to 20 times of PdCl<sub>2</sub> concentration used: (a) polystyrene seed particles (diameter: 3.4 μm); (b) PdCl<sub>2</sub> 0.1 g/L (diameter: 3.4 μm); (c) PdCl<sub>2</sub> 0.2 g/L (diameter: 3.63 μm); (d) PdCl<sub>2</sub> 0.4 g/L (diameter: 3.67 μm); (e) PdCl<sub>2</sub> 1 g/L (diameter: 3.69 μm); (f) Ni shell extracted from sample (d).



**Figure 6.** SEM micrographs of nickel-coated polystyrene particles showing the effect of complex agent concentration: (a) no agent; (b) glycine 0.1 M; (c) glycine 0.5 M; (d) glycine 1 M; (e) glycine 2 M.

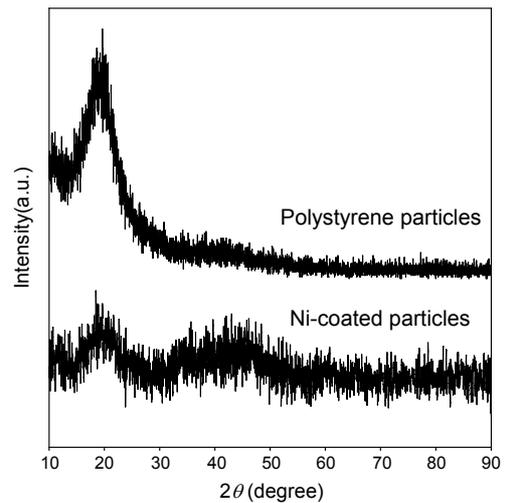


**Figure 7.** SEM micrographs of nickel-coated polystyrene particles showing the effect of dropping rates of nickel plating solution: (a) dropping rate of 0.3 mL/min for 30 min; (b) dropping rate of 0.15 mL/min for 60 min; (c) dropping rate of 0.1 mL/min for 90 min; (d) dropping rate of 0.082 mL/min for 110 min.

gates와 고분자 입자 표면 위에 존재하는 작은 니켈 입자의 생성 빈도는 적어지고 있다. 전체적으로 glycine의 농도가 1 M 이상인 경우에는 니켈 aggregates가 사라지고 균일한 도금층을 형성하는 것으로 판단된다.

**무전해 도금시 도금액의 투여 시간의 영향.** 앞서 언급한 것처럼 단분산 폴리스티렌 입자를 PdCl<sub>2</sub> 0.4 g/L와 SnCl<sub>2</sub> 8 g/L의 조건에서 전처리한 후 glycine의 농도를 1 M으로 고정시킨 다음 무전해 도금을 실시할 경우, 동일량의 도금액을 30분, 60분, 90분, 110분 동안 각각 투여 속도(dropping rate)를 달리해 가며 도금액 투여 속도가 도금층에 미치는 영향을 고찰하였다. 이때, 투여 시간을 포함한 총 반응 시간은 2시간으로 고정하였으며 투여 시간 외의 시간에도 교반을 하며 계속 반응을 시켜주었다. 반응시간 2시간을 종료한 후 각 경우에 따른 도금면의 상태에 대해 관찰한 결과가 Figure 7에 주어져 있다. 투여 속도에 따른 도금층의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않지만, 대체로 투여 시간이 짧은 경우 폴리스티렌 입자 위에 니켈 aggregates이 흡착되는 경향을 보였고 긴 경우에는 투여 후 종료까지 교반, 초음파 분산 및 반응시간이 짧아 콜로이드상의 작은 니켈 입자들이 고분자 입자 표면에 흡착되어 상대적으로 표면 균일도가 떨어지는 양상을 보여주고 있다. 전반적으로 1시간 동안 투여한 경우가 우수한 분산성을 보여 주었다.

**니켈 도금층의 결정 구조.** 최종적으로 얻어진 니켈 도금된 폴리스티렌 입자에 대한 XRD 분석 결과를 Figure 8에 나타내었다. 니켈 금속의 결정면 지수를 보여주는 (111) 피크가 44° 근방에서 불분명하게 나타나는 것으로 보아 형성된 도금층은 매우 낮은 결정화도를



**Figure 8.** XRD patterns for polystyrene seed particles and nickel-coated particles. The reflection at 19° is assigned to amorphous polystyrene and the reflection near 44° observed in nickel-coated particles is attributed to the (111) plane of nickel.

지닌 무정형 도금층인 것으로 판단된다. 이는 Table 3에 나타낸 EDX 분석과도 일치하는 결과이다. 일반적으로 니켈 도금의 결정화도는 P(인)의 함량에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다.<sup>21,22</sup> PET 필름 위에 무전해 니켈 도금한 도금층에 대한 EDX 결과를 보고한 문헌에 의하면 Ni-P 합금에서 P의 함량이 낮은 8.5 wt%인 경우 결정성도

**Table 3. EDX Analysis of the Metallic Layer Mounted on Carbon Tape**

Elements	Weight (%)	Atomic (%)
C	17.71	39.69
O	15.92	26.79
P	7.51	6.53
Ni	58.86	26.99
Total	100.00	100.00

금층을, P의 함량이 높은 12.0 wt%인 경우 무정형 도금층을 지닌 것으로 보고하고 있다.<sup>23</sup> 본 연구의 경우 Table 3에서 보듯이 카본 테이프에 의한 성분을 제외한 Ni-P 합금 도금층에서 P가 차지하는 함량은 11.3%로 이는 본 연구에서 제조한 니켈 도금층도 무정형 구조를 지니고 있음을 의미하는 것이다.

## 결 론

본 연구에서는 분산중합법으로 단분산 폴리스티렌 입자를 제조하고 이를 무전해 니켈 도금할 때 전처리 과정에서 사용되는 PdCl<sub>2</sub>의 농도, 도금 과정에서 사용되는 glycine의 농도, 도금액 투여 속도가 니켈 도금층에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

분산중합에서 분산매질의 극성을 변화시킴에 따라 단분산성이 우수한 다양한 입경의 폴리스티렌 입자를 합성할 수 있었다. 제조한 단분산 입자를 활성화제로 전처리할 경우 PdCl<sub>2</sub>의 농도가 높아질수록 우수한 도금 특성을 보여 주었다. 일정 농도 이하의 PdCl<sub>2</sub>를 사용한 경우에는 도금층의 두께가 얇고 불균일한 표면을 나타내었지만 농도 0.4g/L 이상에서는 균일한 도금층을 얻을 수 있었다. 니켈 도금 과정에서는 착화제인 glycine의 농도가 높아질수록 석출되는 니켈 aggregates와 입자 표면에 흡착되는 콜로이드상의 작은 니켈 입자가 현저히 줄어들어 관찰하였다. 균일한 도금층은 glycine의 농도가 1 M 이상인 경우 확보할 수 있었다. 또한, 니켈 도금액과 환원제 용액의 투여 속도 차이에 따른 니켈 도금층의 영향은 그다지 없는 것으로 관찰되었으나 투여 시간이 1시간인 경우가 상대적으로 균일하게 도금된 형상을 보여 주었다. 본 연구에서 제조한 니켈 도금층은 XRD와 EDX로 분석한 결과 무정형 구조로 이루어진 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2009-0076253)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참 고 문 헌

1. D. C. Sherrington, *Br. Polym. J.*, **16**, 164 (1984).
2. H. Ahmad and K. Tauer, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 686 (2003).
3. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
4. V. Smigol and F. Svec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
5. S. E. Shim, S. Yang, H. Lee, G. P. Kim, and S. Choe, *Macromol. Res.*, **12**, 519 (2004).
6. H. J. Seo, J. H. An, and K. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **22**, 861 (1998).
7. C. J. Han, Y. S. Han, J. B. Park, and S. W. Woo, *Chemical Engineers*, **23**, 536 (2005).
8. K. Gilleo and D. Blumel, *Area Array Packaging Materials*, K. Gilleo, Editor, McGraw-Hill, New York, 2004.
9. K. Hagiwara, J. Watanabe, and H. Honma, *Plating & Surface Finishing*, April, 74 (1997).
10. I. Motizuki, K. Izawa, J. Watanabe, and H. Honma, *Trans. IMF*, **77**, 41 (1999).
11. J. B. Chun, M. S. Seo, S. H. Cho, J. G. Park, J. H. Ryu, and K. D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3801 (2006).
12. D. O. Kim, W. I. Shon, J. H. Jin, and S. H. Oh, *Polymer(Korea)*, **31**, 184 (2007).
13. T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **33**, 33 (2009).
14. Y. M. Jeon and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **17**, 2 (2009).
15. J. H. Lee, Y. Lee, and J. D. Nam, *Intermetallics*, **17**, 365 (2009).
16. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
17. A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 2485 (1990).
18. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 2995 (1986).
19. K. Cao, J. Yu, B. G. Li, B. F. Li, and Z. R. Pan, *Chem. Eng. J.*, **78**, 211 (2000).
20. D. O. Kim, J. H. Jin, W. I. Shon, and S. H. Oh, *Polymer(Korea)*, **31**, 410 (2007).
21. K. G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, *J. Alloys Compd.*, **334**, 192 (2002).
22. Q. X. Mai, R. D. Daniels, and H. B. Harpalani, *Thin Solid Films*, **166**, 235 (1988).
23. S. C. Domenech, E. Lima, V. Drago, J. C. De Lima, N. G. Borges, A. O. V. Avila, and V. Soldi, *Appl. Surf. Sci.*, **220**, 238 (2003).