

입자분산이 Ni-CNT 복합도금막의 특성에 미치는 영향

천영훈 · 배규식[†]

[†]수원대학교 전자재료공학과

Effect of Particle Dispersion on Physical Properties of Ni-CNT Composite Coatings

Young Hoon Cheon and Kyoo Sik Bae[†]

[†]Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon, 445-743, Korea

ABSTRACT

Ni-CNT(carbon nanotubes) composite coating is often used for the surface treatment of electronic/mechanical devices to improve the properties of the existing Ni electroplating. For this, the dispersion of CNT particle is a critical process. In this study, ball milling and additive called sodium dodecyl sulfate(SDS) are employed for dispersion. Electroplated Ni-CNT films were examined by SEM-EDX, AES, microhardness tester, 4-point probe and contact angle measurement to find the optimum dispersion conditions. Ni-CNT coatings formed by ball milling for 9 hrs and with addition of SDS 12 times of CNT contents showed the highest hardness, reasonable resistivity and non-stick characteristics.

Key Words : Ni-CNT, composite coating, electroplating, particle dispersion, ball milling, SDS

1. 서 론

전자 산업의 발전과 더불어 전자부품의 표면처리에 따른 특성과 물성연구가 중요시 되고 있다. 특히 Ni 도금은 내마모성, 내부식성, 공정의 용이성 등의 장점을 가지고 있기 때문에 산업 전반적으로 널리 이용되고 있다[1-3]. 이러한 특성을 가진 Ni 도금에 알루미늄[4], 실리콘 카바이드[5,6], 다이아몬드[7] 등의 나노 입자를 함께 도금함으로써 그 특성을 더욱 보강할 수 있다[4-8]. 최근 각광 받고 있는 나노 입자로 CNT가 있으며 이 소재는 완벽한 구조로부터 이들이 가지는 우수한 기계적 특성을 가지고 있어 우수한 전기적/열 특성, 화학적 안정성 등의 장점을 가지고 있는 재료이다[9-11]. 하지만 열화학 기상 증착법이나 아크방전법을 이용한 CNT합성과정에서 입자간의 응집현상이 발생하며, μm 수준에서 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얽히고 감겨 있는 물리적 응집과 nm수준에서 SWCNT 경우처럼 분자간 힘인 van der Waals 힘과 같은 표면 인력

($\sim 950 \text{ meV/nm}$)에 의해 응집되는 화학적 응집현상이 나타난다[9]. 이러한 특징을 가지는 CNT의 특성을 제대로 구현하기 위해서는 얽혀있는 상태로 존재하는 CNT rope 내지는 bundle을 적당한 크기로 잘라내고 안정된 분산 상태로 만드는 것이 중요하다. 최근에는 초음파처리에 의한 CNT의 절단, 산처리 된 CNT의 외부표면에 기능화를 통한 정전기적 분산, 각종 용매, 계면활성제, 폴리머 물질에 의한 분산 등 많은 방법들이 보고되고 있다. 본 연구에서는 볼밀링을 통한 기계적 분산 방법으로 CNT의 길이와 직경 분포를 최소화 하였고 이 과정에서 CNT의 tip이 열려 기체 흡착능력을 증대시켰다[12]. 또한 계면활성제를 첨가하여 CNT의 표면에 정전기적 반발력이나 steric 반발력을 유도하여 van der Waals 인력을 극복하여 분산효과를 증대시키는 방법을 이용하였다[13]. 이 방법을 통하여 기관의 표면에 특성이 향상된 Ni-CNT 도금막을 생성시킬 수 있는 분산조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 $30 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 의 Cu기판

[†]E-mail : ksbae@suwon.ac.kr

Table 1. Chemical composition of the electrolytes used.

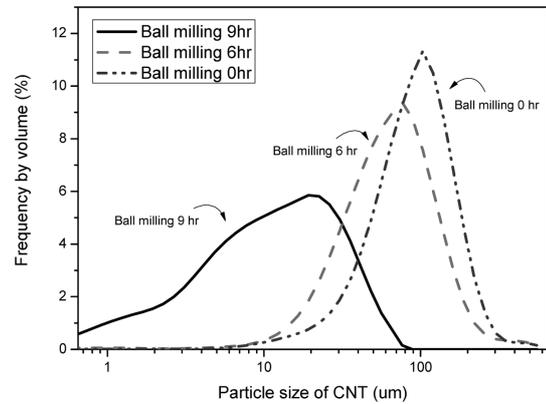
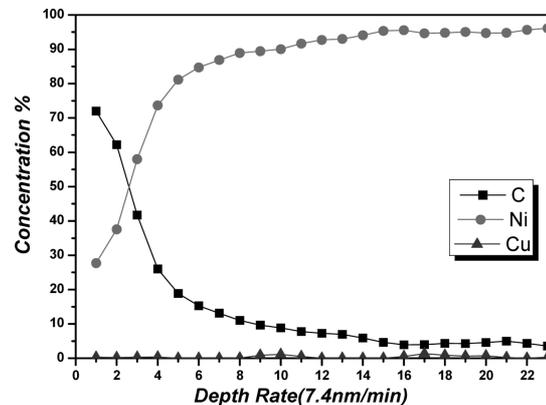
NiSO ₄ · 6H ₂ O	260 g/L
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45 g/L
H ₃ BO ₃	15 g/L
Carbon nanotube	3 g/L
SDS (Sodium dodecyl sulfate)	3 g/L~45 g/L

을 사용하였으며 전해도금 전 기관 표면에 존재하는 유기물 및 무기물을 제거하기 위하여 초음파 세척 후 계면활성제 성분의 탈지제를 이용하여 탈지를 하였다. 이어서 기관 표면의 산화피막 제거를 위해 묽은 황산을 이용하여 산세를 거친 기관을 사용하였다. 전해도금에 필요한 도금욕은 Table 1과 같이 사용하였으며 도금에 사용된 CNT는 ZrO₂볼을 이용하여 볼밀링을 하여 CNT 입자의 길이를 잘라서 분산효과를 높였다. 실험 시 도금욕의 온도는 60°C를 유지 하였으며 양극에는 Ni를 연결하고 음극에는 Cu기관을 연결하여 전해도금을 하였다. SEM-EDX(Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry, JSM-5600)를 통해 Ni-CNT 도금 막의 미세구조 및 성분 분석을 확인하였고, 4 point-probe(CMT-SR1000N)와 미세경도측정기(MHT2104), 접촉각 측정기(DSA10)를 이용하여 전기적 특성과 도금막의 경도, 비 점착 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 볼밀링에 따른 CNT의 분산 특성

Fig. 1은 입도 분석을 통한 볼밀링에 따른 CNT 입자의 크기를 나타내었다. ZrO₂볼을 이용하여 볼밀링을 통한 입자의 크기 분석하여 본 결과 CNT 입자의 평균 크기가 95.5 μm가 나타났지만 볼밀링 시간을 지속적으로 증가한 경우 CNT입자의 크기가 작아지는 것(6시간 77.31 μm, 9시간 14.41 μm)을 확인할 수 있었다. CNT의 분산특성을 향상 시키기 위한 방법 중의 하나인 볼밀링의 경우 CNT입자의 크기를 감소시킴으로써 CNT 입자의 얽히는 현상을 줄일 수 있으며 이에 따라서 CNT입자의 분산 특성을 향상시킬 수 있다[14,15]. 하지만 볼밀링을 통한 CNT분산의 경우 분명히 파괴적인 방법이기 때문에 CNT의 bending, 결함, CNT간의 접촉 농도를 증가시켜 전기적 특성을 저해하는 특성을 가지고 있어서 9시간 동안 볼밀링한 CNT를 이용하여 이후 실험을 진행하였다[14].

**Fig. 1.** CNT particle size distribution with respect to ballmilling time.**Fig. 2.** AES depth profiles of Ni-CNT film.

3.2. SDS첨가량에 따른 Ni-CNT 복합 도금막의 특성

Fig. 2는 Ni-CNT복합 도금막에 대한 AES분석 결과를 나타내었다. Ni-CNT복합 도금막의 표면층에 C와 Ni이 축적 되어 있으며 표면 층에는 CNT가 Ni에 비해 약 두 배 가량의 많은 성분이 나타났다. 깊이 방향으로 는 CNT보다는 Ni층이 주 성분으로 나타났으며 이는 Ni-CNT복합 도금막의 형성 시 Ni과 CNT가 동시에 형성되기 보다는 Ni층이 먼저 생성된 후 표면에서 Ni-CNT 복합 도금막이 형성되는 것으로 보여지며 이는 시편의 단면을 FE-SEM을 통하여 분석한 Fig. 3을 통해서도 확인할 수 있었다. Ni층은 위쪽의 표면 방향으로 길게 핵 성장을 하는 반면에 표면의 Ni-CNT 복합 도금막 층은 Ni과 CNT입자가 얽혀서 존재하는 형태를 띄고 있다.

Ni-CNT 복합 도금막의 형성 시 SDS는 분산제로서

입자 표면에 접촉을 하여 복합소재와 동시에 친화력을 부여할 수 있다[13-16]. 때문에 SDS가 CNT 복합 도금에 영향을 미치게 되며 Fig. 4(a)에서 첨가제에 따른 Ni-CNT 복합 도금막의 기계적 특성을 나타낸 결과를 나타내었다. SDS 첨가량이 CNT의 첨가량에 비해 6배가 첨가되었을 때까지 경도의 변화는 크게 나타나지 않았는데 이는 첨가제에 의한 분산의 경우 분산 효율

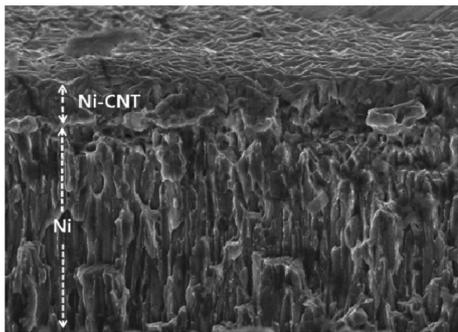
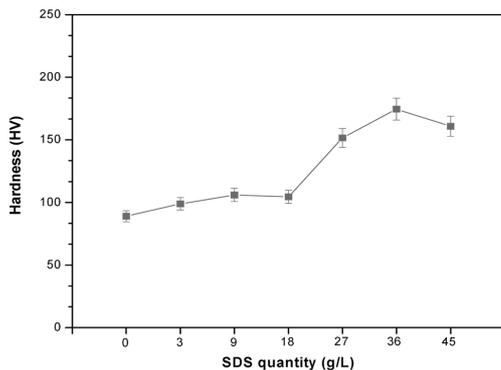
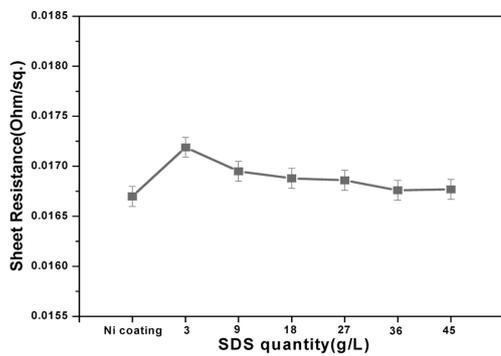


Fig. 3. FE-SEM micrographs of Ni-CNT film.



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Hardness (HV) and (b) Sheet Resistance (Ohm/sq.) with respect to SDS content.

(1.2%~1.4%)이 낮기 때문에 소량의 CNT의 분산을 하더라도 많은 양의 첨가제가 필요하다[17]. 따라서 CNT의 6배 이하의 SDS첨가 시에는 CNT분산이 이루어지지 않아 경도 값의 변화가 나타나지 않았다. 작은 비율의 첨가제를 첨가한 경우인 6배까지는 CNT의 분산이 원활히 이루어지지 못하여 CNT의 우수한 기계적 특성이 나타나지 못하였기 때문이다. 이후 첨가제의 양이 9배 이상으로 증가하였을 때부터는 표면 경도의 값이 크게 향상 되었으며 12배를 첨가하였을 때 174.5 HV로 가장 우수한 값이 나타나는 것으로 보아 CNT의 분산이 이루어져 복합체인 Ni과 가장 고르게 위치하고 있다고 볼 수 있다. 또한 CNT를 복합 도금을 함으로써 Ni-CNT 복합 도금막의 전기적 성질의 특성은 크게 변하지는 않았으며 Fig. 4(b)에 나타난 것과 같이 SDS를 첨가함으로써 표면의 저항이 낮아지는 경향성을 갖지만 그 값의 변화가 약 0.0004 Ω/□로 작은 차이만 나타나고 있다. 이는 CNT를 복합도금을 하더라도 기계적 특성은 우수해지지만 전기적 특성의 손실은 일어나지 않는다고 해석할 수 있다.

Fig. 5와 6은 첨가제의 양에 따른 표면의 비 접촉 특성을 접촉각 측정기를 이용하여 분석한 내용을 나타내었다. Ni-CNT복합 도금막이 형성된 표면 위에 물방울을 떨어뜨려 표면의 접촉각을 측정하였으며 표면의 기계적/전기적 특성의 분석 내용과 비슷하게 SDS첨가량이 소량일 경우에는 접촉각의 변화가 나타나지 않는 반면에 SDS첨가량이 늘어난 CNT의 12배를 첨가하였을 경우 126°으로 SDS를 첨가하지 않았던 경우(103°)에 비하여 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 CNT가 복합 도금막을 형성함으로써 표면 에너지의 저하를 유도하게 되어 소수성의 특징을 갖게 된다고 판

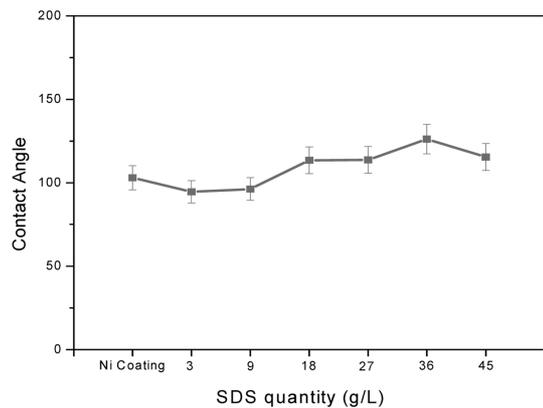


Fig. 5. Non-stick characteristics of Ni-CNT film with respect to SDS content.

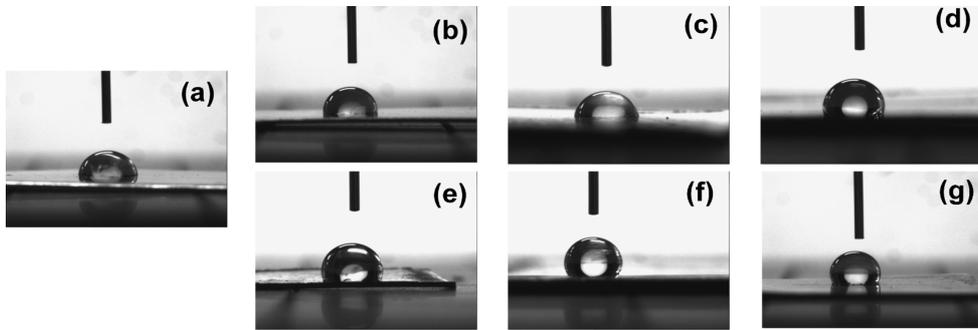


Fig. 6. Contact angles with respect to SDS content. : (a) SDS 0 g/l, (b) SDS 3 g/l, (c) SDS 9 g/l, (d) SDS 18 g/l, (e) SDS 27 g/l, (f) SDS 36 g/l, (g) SDS 45 g/l.

단되어진다[18]. 따라서 Ni-CNT복합 도금막을 표면에 형성 시킴으로써 우수한 비 점착 성질을 얻을 수 있어 표면의 산화막 생성을 방지하는 효과를 기대할 수 있다.

4. 결 론

CNT는 기계적/전기적으로 우수한 특성을 가지는 재료로서 복합재로 사용할 경우 그 활용 영역을 더 넓게 이용할 수 있는 소재이다. 본 연구에서는 Ni-CNT 복합 도금막 생성시 SDS첨가량에 따른 표면 복합 도금막의 특성에 대해 연구 하였으며 그 결과 소량의 SDS의 경우 CNT를 분산시키는 효율이 떨어지기 때문에 CNT의 특성을 구현해 내기 힘들었다. 하지만 SDS가 CNT의 12배 첨가 되었을 때 동일 조건하에서 가장 우수한 기계적 강도(174.5 HV)를 얻을 수 있었다.

또한 CNT의 첨가에 따른 미세한 전기적 특성의 변화만을 나타내었으며 CNT를 복합 도금함으로써 표면 에너지의 저하의 효과를 얻어 높은 접촉각(126°)을 얻을 수 있었다. 이와 같은 특성은 복합재로서 우수한 특성을 나타내는 CNT의 특성을 나타낼 수 있는 조건을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Y.S. Huang, X.T. Zeng, I. Annergren, F.M. Liu "Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating", J. of Surface and Coatings Technology, 167, pp. 207-211, 2003.
2. Qiuyu Zhang, Min Wu1, Wen Zhao "Electroless nickel plating on hollow glass microspheres", J. of Surface & Coatings Technology, 192, pp. 213-219, 2005.

3. Susumu Arai, Morinobu Endo, Norio Kaneko, "Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition", J. of Carbon, 42, pp. 641-644, 2004.
4. Nabeen K. Shrestha, Dambar B. Hamal, Tetsuo Saji, "Composite plating of Ni/P/Al₂O₃ in two steps and its anti-wear performance", J. of Surface and Coatings Technology, 183, pp. 247-253, 2004.
5. K.H. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang, S.T. Ke, "The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites", J. of Wear, 253, pp. 994-1003, 2002.
6. F. Hu, K.C. Chan, "Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform", J. of Applied Surface Science, 243, pp. 251-258, 2005.
7. Wun-Hsing Lee, Sen-Cheh Tang, Kung-Cheng Chung, "Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder", J. of Surface and Coatings Technology, 120, pp. 607-611, 1999.
8. X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, H.B. Liu, L.P. Zhou, S.L. Li, G. Zhang, "Dry friction and wear characteristics of nickel/carbon nanotube electroless composite deposits", J. of Tribology International, 39, pp. 22-28, 2006.
9. Chang Hun Yun, Heon Sanf Lee, "Carbon Nanotube Composite", J. of Polymer Science and Technology, 18(1), pp. 4-7, 2007.
10. Susumu Arai, Morinobu Endo, Norio Kaneko, "Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition", J. of Carbon, 42, pp.641-644, 2004.
11. Yoshiyuki Show, Hironori Itabashi, "Electrically conductive material made from CNT and PTFE", J. of Diamond & Related Materials, 17, pp. 602-605, 2008.
12. Y.S. Jeon, J.Y. Byun, T.S. Oh, "Electrodeposition and mechanical properties of Ni-carbon nanotube nano-

- composite coatings”, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 2, pp. 1-4, 2007.
13. Junrong Yu, Nadia Grossiord, Cor E. Koning, Joachim Loos, “Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes -in aqueous surfactant solution”, *J. of Carbon*, 45, pp. 618-623, 2007.
 14. 조영화, “탄소나노튜브 분산기술”, 한국과학기술정보연구원, 영신기획, 2005.
 15. N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy, “Production of short carbon nanotubes with open tups by ball milling”, *Chemical Physics Lett.*, 355, pp. 1-8, 2001.
 16. Islam Mf, Rojas E, Bergey DM, Johnseon AT, Yodh AG, “High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water”, *Nano Lett*, 3, pp. 269-273, 2003.
 17. Richa Rastogi, Rahul Kaushal, S.K. Tripathi, Amit L. Sharma, Inderpreet Kaur, Lalit M. Bharadwaj, “Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants”, *J. of Colloid and Interface Science*, 328, pp. 421-428, 2008.
 18. Il Park, Hak Lae Lee, “Analysis of the surface characteristics of Microstickies by Contact Angle Measurement”, *J. of Korea TAPPI*, 37, pp. 21-29, 2005.
-
- 접수일: 2011년 5월 9일, 심사일: 2011년 5월 23일,
 게재확정일: 2011년 5월 31일