반도체디스플레이기술학회지 제13권 제3호(2014년 9월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 13, No. 3. September 2014.

분산법이 무전해 Ni-CNT 복합도금막 형성에 미치는 영향

배 규 식†
†수원대학교 전자재료공학과

Effect of Dispersion Method on Formation of Electroless Ni-CNT Coatings

KyooSik 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 mechanical/electronic devices to improve the properties of the Ni coating. For the Ni-CNT coating, the dispersion of CNT fibers is a critical process. In this study, ultrasonic treatment instead of the conventional ball milling was attempted as a dispersion method for the electroless Ni-CNT coating. SEM-EDX analysis was performed and contact angle, sheet resistance, and micro-hardness were measured. Results showed that the ultrasonic treatment was comparable to the ball milling, as a dispersion method, but the difference was negligible. However, combined ball milling and ultrasonic treatment(double treatment) showed much improved micro-hardness value, above 350Hv(close to the value obtained by the Ni-CNT electroplating). In addition, electroless Ni-CNT(double-treated) coatings formed on the thin Ni film deposited by the electroless plating(double coating) showed better mechanical properties. Thus, double treatment and double coating are suggested as an improved electroless Ni-CNT coating method.

Key Words : Ni-CNT, electroless composite coating, dispersion, ultra-sonic treatment, ball-milling, microhardness

1. 서 론

전자 부품의 표면 특성을 저하시키는 가장 큰 요인은 마모(abrasion)와 부식(corrosion)이다. 이를 방지하기 위한 표면 처리는 필수적이며, Ni 도금은 내마모성, 내부식성, 공정 용이성으로 인해 널리 활용되고 있다. 최근에는 Ni 도금에 알루미나[1], 실리콘 카바이드[2,3], 다이아몬드[4] 등의 나노 세라믹 분말을 보강재로 혼합하는 복합도금법이 관심을 받고 있다.

이들 외에 Carbon nanotube(CNT)가 새로운 보강재로 각광받고 있는데[5,6], Ni-CNT 복합도금은 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성과 화학적 안정성을 가지고 있어 첨단 전자부품의 표면처리에 활용성이 매우 높기 때문이다. 그러나, CNT는 합성과정은 물론 합성 후에도 물리적 및 화학적 응집현상이 나타난다[7,8]. 따라서, CNT의 특성을 제대로 구현하기 위해서는 얽혀있는 CNT 다발을 적당한 크기로 잘라내고 도금 시 안정된 분산 상태를 유지시키는 것이 중요하다. 전해도금의 경우에는 보통 볼밀링(Ball milling)으로 길이를 잘라내고 SDS (Sodium dodecyl sulfate) 같은 분산제를 사용한다[8,9]. 반면, 무전해 도금에는 분산제를 사용하지 않고 CNT 길이를 잘라주는 것만으로 분산 상태를 유지할 수 있으며 일반적으로 볼밀링 법을 사용한다[10-13]. 그런데, 볼밀링 법은 연마 과정에서 상당량의 비정질 탄소가 발생하여 CNT에 손상을 주고 환경적으로도 유해하다.

일반적으로 도금은 전기분해 방식을 이용한다. 그러나, 비금속 기판에는 전착이 어렵고 공정 과정에서 환경문제를 야기하는 등의 단점이 있다. 반면 무전해 도금은 친환경적일 뿐 아니라 다양한 기판에 균일하고 치밀한 도금막을 형성할 수 있는 경제적인 기술이다. 이전의 연구[8,9]에서는 전기분해법에 의한 Ni-CNT 복합도금 시 분산방법과 CNT 첨가량이 미치는 영향을

†E-mail : ksbae@suwon.ac.kr

조사하였다. 본 연구에서는 무전해법으로 Ni-CNT 복합도금막을 형성하였다. 특히, 분산을 위한 CNT 절단 방법으로 친환경적인 초음파(Ultrasonic)처리법을 적용하여 기존의 볼밀링 법과 비교하였다. 추가적으로, CNT 함량이 무전해 도금막 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는30 mm × 70 mm × 40 mm의 Cu기판을 사용하였다. 무전해도금 전, 기판 표면에 존재하는 유기물 및 무기물을 제거하기 위하여 초음파 세척 후 50^0C에서 탈지액(탈지제 : 증류수 = 3 g : 200 ml)에 넣어 탈지한 후 증류수로 수세하고, 다시 산세액(H_2SO_4 : 증류수 = 1 : 3)에 넣어 5분간 산세 과정을 거친 후 수세하였다. 사용된 CNT는 직경 10 ~ 40 nm, 길이 10 ~ 100 μm의 MWCNT (Multi-walled CNT)이며, 절삭 방법은 기존의 볼밀링 법과 및 초음파 법을 사용하여 비교하였다. 볼밀링 법은 CNT를 볼밀링 기계에 넣고 9시간동안 가동하는 건식방법으로 CNT 길이를 약 15 μm까지 감소시킨다[8]. 볼밀링 법은 연마 과정에서 상당량의 비정질 탄소가 발생하여 CNT에 손상을 준다.

초음파법은 초음파(Ultrasonic)장비에 CNT를 넣고 초음파 처리를 해주면 다발들의 크기가 감소한다. 특히, MWCNT에 초음파 처리를 하면 외부 벽부터 파괴가 시작되어 내부 벽 방향으로 진행하며, 길이의 절단과 동시에 두께가 감소하는 물리적 현상을 얻을 수 있다. 초음파 처리는 증류수 100 ml에 CNT를 각 실험 과정에 필요한 양 만큼 넣어 50°C에서 60분간 실시하였다.

무전해 도금에 사용된 도금욕은 Table 1과 같다. 절단과정을 거친 CNT를 도금욕에 넣고, 95°C에서 90분 동안 무전해 도금을 실시하였다. 특별히 분산제는 사용하지 않았다.

CNT 절단방법과 CNT 첨가량을 공정 변수로 도금막을 만든 후 EDX(Energy dispersive spectrometry, JSM-5600)와 SEM(Scanning electron microscopy)으로 복합도금막의 화학조성과 표면 구조분석하였고, 4point-probe(CMT-SR1000N), 미세경도측정기(MHT2014) 및 접촉각 측정기(DSA10)를 이용하여 도금막의 면저항(Sheet resistance), Vickers 경도 및 접촉각(Contact angle)을 각각 측정하였다.

Table 1. Bath composition

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	5 g/L
$NaH_2PO_2 \cdot 6H_2O$	5 g/L
$C_6H_5Na_3 \cdot 6H_2O$	6 g/L
$CH_3COONa \cdot 6H_2O$	2 g/L
$CH_3(CH_2)_5N(CH_3)_3Br$	0.6 g/L

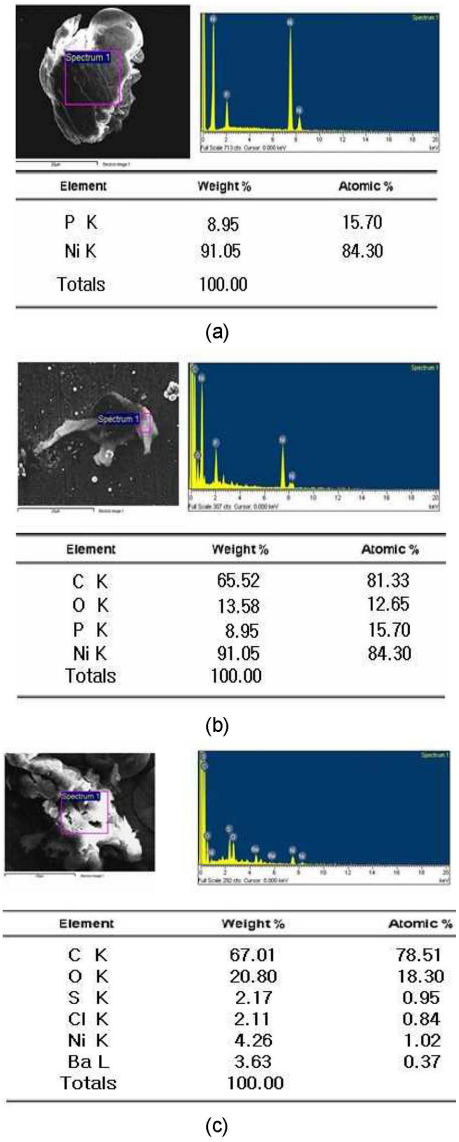
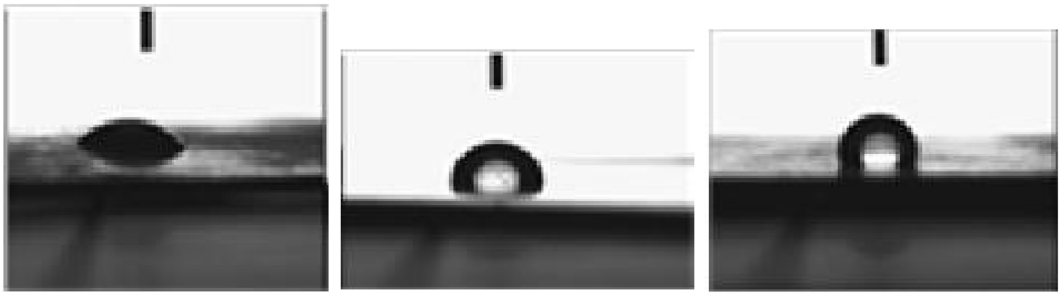


Fig. 1. SEM micrographs and EDX analysis of electroless Ni coating : (a) without CNT, (b) with ball-milled CNT, and (c) with ultrasonic treated CNT.



(a) (b) (c)

Fig. 2. Contact angle of electroless Ni coating : (a) without CNT, (b) with ball-milled CNT, and (c) with ultrasonic treated CNT.

3. 결과 및 고찰

먼저 도금막의 형성 여부를 확인하기 위해 무전해 도금된 시편의 표면을 SEM-EDX로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Cu 표면에 Ni 만을 무전해 도금한 경우(Fig. 1(a)) Ni이 91 wt.%로 나타나 도금막이 잘 형성되었을 알 수 있다. 함께 검출된 9 wt.%의 P 성분은 도금 화학 반응 과정에서 생길 수 있는 정전기적 반발력을 감소시켜 무전해 도금을 가능하게 하며 Ni 자기적 성질을 상쇄하는 역할을 하기 때문에 필수적으로 포함시켜야 한다. 그런데, 도금막이 Cu 표면에 균일하게 분포하지 못하고 섬(island) 형태인 것은 반응시간이 비교적 짧고 반응욕을 계속적으로 저어주지 않았기 때문이다[10-14]. 이와 같은 현상은 CNT를 포함시킨 다른 경우(Fig. 1(b), and (c))에도 동일하게 나타났다. Fig. 1(b)와 (c)는 볼밀링 및 초음파 처리한 CNT를 포함한 Ni-CNT 복합도금막에 대한 성분 분석으로서 Ni과 P 외에 C이 검출되어 Ni-P 모재에 CNT가 함유되어 있음을 확인할 수 있다. 여타의 미소 원소는 절단처리 과정에서 혼입된 불순물이다. 그런데, CNT 함량이 65 wt.%로 너무 과다하게 나타난 것은 CNT 다발이 응집되어 있는 부분에 초점을 맞추어 EDX 분석한 결과이며 실제로는 10 wt.% 이하이다[10].

커넥터, 소켓 등과 같은 전자부품의 경우 부품 표면에 이물질의 접착 및 산화 방지를 위하여 비점착(Non-sticking) 특성이 중요하다. 비점착 특성은 접촉각을 측정하여 간접적으로 알 수 있다. Fig. 2는 CNT 절단방법에 따른 무전해 도금막의 접촉각을 측정한 결과이다. 볼밀링 법(Fig. 2(b))과 초음파 처리법(Fig. 2(c))의 경우 물방울이 동그랗게 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 특히, 초음파 처리 시 접촉각이 107°도 정도로 가장 높았다. 이 값은 전해 Ni-CNT 복합도금 시에 측정된 최대값[9]과 같은 수준이다. 이와 같이 CNT 함유 Ni 도금의 접촉각이 증가한 것은 CNT는 기계적 강도 뿐 아니라, self-lubrication 특성을 갖고 있기 때문이다[10].

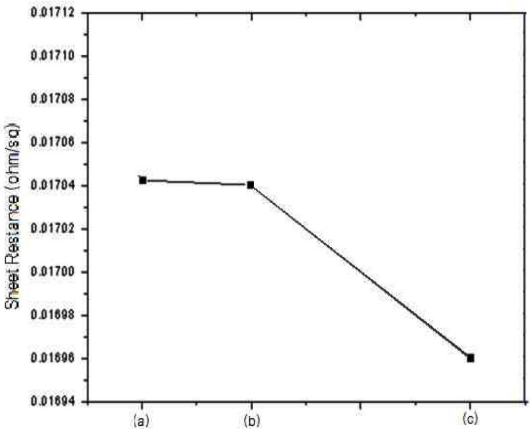


Fig. 3. Sheet resistance of electroless Ni coating : (a) without CNT, (b) with ball-milled CNT, and (c) with ultrasonic treated CNT

면저항의 크기는 물질 자체의 전기전도도, 표면의 거칠기, 막의 두께에 따라 다르다. 그중에서도 표면의 거칠기와 두께에 민감하게 반응한다. 따라서, 면저항은 도금막의 증착상태를 확인하는 중요한 방법이다. Fig. 3은 CNT절단방법에 따른 면저항 값을 측정한 결과이다. Ni 만의 도금과 마찬가지로 Ni-CNT 복합도금도 낮은 면저항 값을 나타내었다. 특히, 위 Fig. 2에서와 같이 초음파 처리를 한 경우 가장 낮았으며 전해도금한 경우[9]와 유사한 값을 나타내었다. 이로 미루어 Ni-CNT 복합도금막은 무전해 방법에 의해서도 잘 증착됨을 확인 할 수 있다. Ni 도금에 CNT를 포함시키는 가장 큰 이유는 CNT의 기계적으로 강한 특성을 이

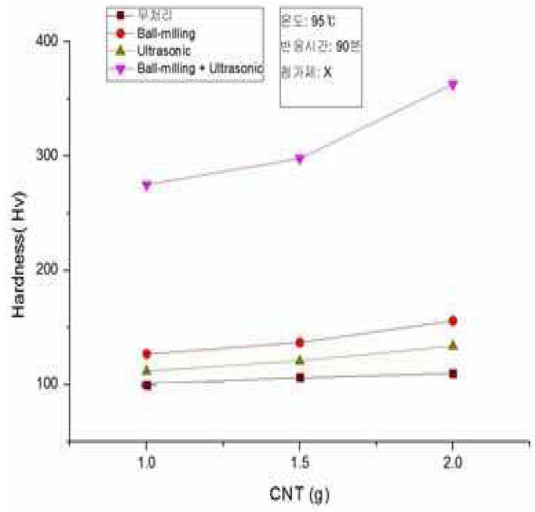


Fig. 4. Vickers hardness of electroless Ni coating as a function of the CNT treatment method and the CNT content.

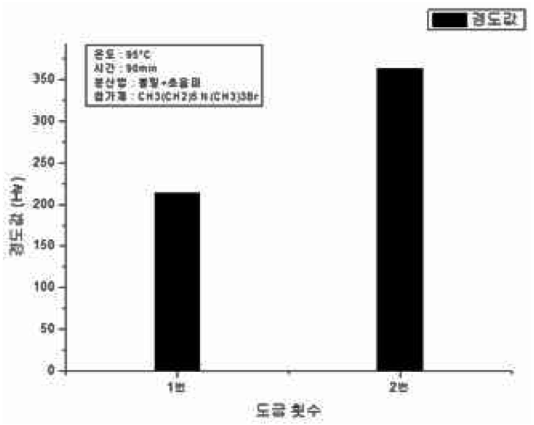


Fig. 5. Vickers hardness of electroless Ni-CNT coating : (a) single coating (Ni-CNT), and (b) double coating (Ni and Ni-CNT).

용하여 도금막의 내마모성 및 내마찰성을 증대시키기 위함이다. 이는 경도 측정을 통해 확인할 수 있다.

Fig. 4는 CNT 절단방법과 CNT 첨가량에 따른경도값의 변화를 나타낸 그래프이다. Ni-CNT복합도금은 Ni 만의 도금에 비해 경도가 높이 나타났지만 기대한 만큼의 큰 값을 나타내지 않았다.

전해도금법에 의한 Ni-CNT 복합도금의 경우[8.9] 약 400 Hv로 높이 나타난 것에 비하면 매우 낮은 값이다. 이는 위 SEM-EDX 결과에서 언급한 바와 같이 반응 시간이 충분하지 않아 표면 전체가 균일하게 도금되지 않고 부분적으로만 증착이 있어났을 뿐 아니라, CNT 다발이 충분히 절단되지 않아 도금시 응직되어 있기 때문으로 판단된다. 이를 보완하기 위해 두 가지 절단 방법을 합쳐 먼저 볼밀링 과정을 거친 CNT 를 다시 초음파로 처리한 후 무전해 도금을 실시하였다. 그 결과, Fig. 4에 보인 바와 같이 같은 반응시간임에도 불구하고 경도 값이 300 Hv 이상으로 급격한 증가를 나타내었다. 이는 두 가지 처리법 (이중처리법)을 연속적으로 사용하였을때 CNT의 크기가 무전해 도금에 적합할 정도로 작게 절단되고 그 결과 분산이 잘 되어 보다 균일한 도금막이 만들어 졌을을 의미한다. 한편 , CNT의 첨가량이 증가 함에 따라 경도도 증가하는 것을 볼 수 있는 데, 이는 CNT 대표적 특성중 하나인 뛰어난 기계적 강도로 인한 당연한 결과이다. 이러한 경향성은 전해도금에 의한 Ni-CNT 복합도금에도 나타난다.

볼밀링과 초음파 처리를 이중으로 하면 효율적으로 CNT 입자가 분산되어 도금막 형성이 원활하였다. 보다 더 분산효과의 향상을 위하여 먼저 CNT를 함유하지 않은 Ni 만을 얇게(~ 1 μm) 도금한 후, 그 위에 볼밀링과 초음파법으로 처리한 CNT가 함유된 Ni-CNT를 도금하는 이중도금을 시도하였다. 이는 CNT가 하지층 Ni에 균일하게 달라붙을 수 있도록 유도하기 위함이다. 그 결과 이중도금은 기존의 단일도금에 비해 훨씬 높은 350 Hv 이상의 경도값을 나타내었다(Fig. 5). 따라서, 기존의 볼밀링 법 보다는 볼밀링과 초음파법으로 CNT를 잘단하는 이중 처리법이 더 효율적인 방법으로 나타났다. 이와 더불어 Ni 하지 도금을 먼저 한 후, 그 위에 Ni-CNT 도금을 하는 이중도금이 효과적인 것으로 나타났다. 이에 대한 체계적인 연구를 통해 보다 효율적인 무전해 Ni-CNT 방법이 제시될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ni-CNT 복합도금은 우수한 기계적, 전기적, 화학적 특성을 가지고 있어 MEMS 및 전자부품의 표면처리에 활용성이 매우 높다. Ni-CNT복합도금의 특성을 좌우하는 제일 요인은 CNT 다발의 분산이다. 그런데, 무전해도금의 경우, 분산은 분산제를 사용하지 않기 때문에 CNT의 효율적인 절단에 달려있다. 본 연구에서는 초음파법으로 CNT를 절단하고 무전해 Ni-CNT 복합도금막을 형성하여 기존의 볼밀링 법과 비교하였다.

실험 결과를 종합하면 초음파 법으로 형성한 무전해 도금막이 볼밀링 법 못지않은 내침성, 전기적 특성, 기

계적 특성을 나타내었지만 그 차이는 크지 않았다. 그런데, 볼밀링과 초음파 처리를 연계한 이중처리의 경우 도금막 특성이 대폭 향상하였다. 이와 더불어 먼저 Ni 하지층을 얇게 형성한 후 그 위에 이중처리한 CNT가 함유된 Ni-CNT를 무전해도금하면 더 높은 경도 값을 얻을 수 있었다. 이상의 결과에서 무전해 NI- CNT 복합도금막의 특성을 향상시키기 위한 새로운 방법으로 (1) 분산법으로는 기존의 볼밀링 대신 볼밀링과 초음파 처리를 연속적으로 하는 이중처리법과 (2) 얇은 Ni 하지층을 먼저 무전해도금하고 그 위에 이중처리한 CNT가 포함된 Ni-CNT를 무전해도금하는 이중도금법이 제시되었다.

참고문헌

1. Nabeen K. Shrestha, Dambar B. Hamal, Tetsuo Saji, "Composite plating of Ni–P-Al_2O_3 in two steps and its anti-wear performance" J.of Surface and Coatings Technology, Vol.183, pp.247-253, 2004.
2. K.H. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang, S.T. Ke, "The wear behaviour of electro-codeposited Ni–SiC Composites" J. of wear Vol. 253, pp. 994-1003. 2002
3. F. Hu, K.C. Chan, "Deposition behaviour and morphology of Ni–SiC electro-composites under triangular waveform" J. of Applied Surface Science, Vol. 243, pp. 251-258, 2005
4. 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, Vol. 120, pp. 607-611, 1999.
5. Y.S. Jeon, J.Y. Byun, T.S. Oh "Electrodepositionand mechanical properties of Ni-carbon nanotube nanocomposite coatings J.of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 2, pp1-4, 2007
6. Sung-Kyu KIM. Tae-Sung OH, "Electrodeposition behavior and characterisitics of Ni-carbon nanotube composite coatings", Trans.Nofferrous Met. Soc. China, Vol.21, pp.s68-s72, 2011.
7. Susumu Arai, Morinobu Endo, Norio Kaneko, "Ni-deposited multi-waalled carbon nanotubes by electrodeposition" J. of Carbon, Vol. 42, pp. 641-644, 2004.
8. Young Hoon Cheon, Kyoo Sik Bae, "Effect of particle dispersion on physical properties of Ni-CNT composite coatings", J. of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 10, No. 2, pp.91-95, 2011
9. KyooSik Bae, "Characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings with the CNT content", J. of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 12, No. 3, pp.7-12, 2013
10. F. Deng, X. Chen, W. Chen, and W. Li, "Electroless plating Ni-P matrix composite coating reinforced by carbon nanotubes", Trans. Nonferrous Met.Sci. China, Vol. 14. pp.681-685. 2004
11. A. Azrebidaki, S.-R. Allahkaram,"Effect of surfactant on the fabrication and characterization of Ni-P-CNT composite coatings", J.of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp.1836-1840, 2011.
12. M. Alishani, S.-M. Monirvaghefi, A. Saatchi, S.-M Hosseneini, "The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of elecroless Ni-P-CNT compositecoating", Appl.Surf.Sci.,Vol.258, pp.2439-2446, 2012.
13. B. Abbasipour,S.-M. Monirbaghefi, B. Niroumand, "Electroless Ni-P-CNT coating on aluminum powder", Met.Mater.Int., Vol.18, 1015-1021,2012

접수일: 2014년 9월 2일, 심사일: 2014년 9월 11일,
게재확정일: 2014년 9월 22일