

論文

무전해 도금을 이용한 금속 코팅된 탄소나노섬유의 제조 및 미세조직

박기연*, 이상복**, 김진봉**, 이진우**, 이상관**, 한재홍***+

Fabrication and Microstructure of Metal-Coated Carbon Nanofibers using Electroless Plating

Ki-Yeon Park*, Sang-Bok Lee**, Jin-Bong Kim**, Jin-Woo Yi**, Sang-Kwan Lee**, Jae-Hung Han***+

ABSTRACT

The absorption and the interference shielding of electromagnetic wave have been very important issues for commercial and military purposes. The stealth technique is one of the most typical applications of electromagnetic wave absorption technology. This study has started for the development of composite fillers containing dielectric and magnetic lossy materials. To improve the electromagnetic characteristics of conductive nano fillers, carbon nanofibers (CNFs) with nickel-phosphorous (Ni-P) or nickel-iron (Ni-Fe) have been fabricated by the electroless plating process. Observations by the electron microscopy (SEM/TEM) and element analyzer (EDS/ELLS) showed the uniform Ni-P and Ni-Fe coated CNFs. The compositions of the plating layers were about Ni-6wt%P and Ni-70wt%Fe, respectively. The average thicknesses of the plating layers were about 50 ~ 100 nm.

초 록

전자기파의 흡수와 간섭 문제는 상업적, 군사적 용도에서 중요한 문제로 다루어져 왔다. 스텔스 기술은 전자기파 흡수 기술의 가장 전형적인 적용 방법 중에 하나이다. 본 연구는 유전성 및 자성 손실을 함유한 복합성의 필러를 개발하고자 시작되었다. 전도성 나노 소재인 탄소나노섬유 (CNFs)에 자성을 부여하기 위해 두 가지의 니켈-인과 니켈-철을 무전해 도금을 적용하여 각각 코팅하는 실험에 성공하였다. 제작된 복합 소재의 미세 구조를 SEM/TEM을 통해 관찰하였고, 이들의 성분 분석 (EDS/ELLS)을 수행하였다. 코팅 층의 평균 두께는 약 50 ~ 100 nm의 결과를 나타내었으며, 코팅 층의 성분은 Ni-6wt%P와 Ni-70wt%Fe의 결과를 각각 나타내었다.

Key Words: 스텔스 기술(Stealth Technique), 무전해 도금(Electroless Plating), 탄소나노섬유(Carbon Nanofibers), 미세 구조(Microstructure), 성분 분석(Element Analysis)

1. 서 론

전자파 흡수체에 대한 많은 연구가 진행되고 있는 분야의 예로 스텔스 기술을 들 수 있다. 이것은 적의 레이더가 발생시키는 전자파를 흡수 또는 산란시켜 포착되지 않도록 하는

레이더 포착 면적 (RCS, radar cross section)을 감소시키는 핵심 기술이다. 스텔스 기술은 형상 (shaping)을 제어하는 방법, 능동/수동 소자 (active/passive element)를 이용한 기술과 손실 재료를 첨가한 전자파흡수재료 (RAM, radar absorbing material)에 의한 연구가 있다 [1~4].

* 한국과학기술원 기계항공시스템학부 항공우주공학전공 대학원

** 한국기계연구원 부설 재료연구소 복합재료그룹

***+ 한국과학기술원 기계항공시스템학부 항공우주공학전공, 교신저자(E-mail:jaehunghan@kaist.ac.kr)

탄소나노튜브, 탄소나노섬유 등과 같은 소재들은 높은 인장 강도, 열적 특성, 전기 전도도 등의 우수한 물성을 나타내기 때문에 다양한 분야에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 특히 탄소나노복합재료의 경우에는 기계적, 전자기적 물성을 증가시키는 경향을 보인 연구사례들이 많다. 또한 최근에는 탄소나노소재 를 함유한 금속 복합재료에 관한 연구들도 진행되고 있다.

일반적으로 탄소 섬유와 수지간의 결합력은 약한 것으로 알려져 있다. 금속이 코팅된 탄소 섬유의 경우에는 표면 활성 거점 (surface active sites)의 생성으로 섬유와 수지간의 약한 계면 결합 (interfacial bonding)을 향상시켜준다 [5]. 또한 탄소 섬유에 적절한 금속을 선택함으로써 다양한 전자기적 물성 (유전성, 전도성, 강자성)을 변화시킬 수 있는 가능성도 존재 한다 [6]. 따라서 탄소나노소재를 함유한 금속 복합재료의 경우에는 다양한 확장 가능성이 존재하며, 소재 개발의 필요성이 높은 연구 분야이다.

탄소 기지에 금속을 도금하는 것은 탄소와 금속간의 좋지 않은 젖음성 (wettability) 때문에 쉽지 않다. 일반적으로 알려진 복합 나노입자의 제조공정으로는 진공증착, 스퍼터링 등의 물리적 방법과 전기도금, 무전해도금 등의 수용액을 사용하는 화학적 방법을 들 수 있다. 이중 무전해도금은 전기도금에 비하여 도금속도가 느리고, 환원제가 고가이므로 경제성이 떨어 지나 피도금체의 형상에 관계없이 균일한 두께의 도금이 가능하다. 또한 기공이 적고 내식성이 뛰어나며, 도체, 부도체 및 반도체 등에도 도금이 가능하며 현재까지 활발히 연구가 진행 되고 있다 [7]. 본 연구에서는 불규칙적이며, 무수히 많은 가닥의 탄소나노소재를 코팅하기 위해서 무전해 도금 방법을 채택하였다.

유전성 손실재와 자성 손실재가 하나의 형태로 결합된 경우에는 다음과 같은 특성이 있다. Che [8]는 탄소나노튜브 (MWNT) 내부에 Fe를 화학적인 공정에 의해 삽입된 복합 분말 을 제조하여 광대역 흡수체를 개발하였다. Pan [9]은 Sr 페라이트에 Co-Ni-P를 무전해 도금을 사용하여 Co-Ni-P coated Sr ferrite powder를 제조하여 광대역의 흡수성능을 나타내는 복합 분말을 제조하였다. 이러한 결과는 적절한 복소 비 유전율과 투자율이 공존할 경우, 얇은 단층형의 전자파 흡수재료 만으로도 광대역의 흡수성능을 나타낼 수 있음을 보여주고 있다.

본 연구는 유전성과 자성이 공존하는 복합성 필러의 개발을 일차적인 목표로 삼고 있다. 적은 첨가량으로 유전율 발현이 용이한 탄소나노섬유에 자성재료의 장점을 접목하고자 금속류 를 코팅한 탄소나노복합소재를 개발하였다. 무전해 도금을 적용하여 탄소나노섬유에 니켈-인 (Ni-P)과 니켈-철 (Ni-Fe)을 성공적으로 코팅하였다. 무전해 도금을 적용한 탄소나노복합소재 제조의 가능성을 확인하고, 이들의 성분 분석과 미세구조를 관찰함으로써 개발한 복합소재의 건전성을 평가하였다.

2. 실험

유전성 손실재는 종횡비가 약 100 정도의 값을 지니며, 유전율 발현이 용이한 탄소나노섬유(CNF: carbon nano fiber)를 선택하였다. 무전해 도금으로 코팅한 금속의 주요 성분은 니켈-인 (Ni-P)과 니켈-철 (Ni-Fe)의 두 가지 경우에 대해서 실험을 수행하였다. 사용한 CNF는 Showa Denko (Japan) 사의 제품으로 vapor grown CNF 이다. 평균 직경 (fiber diameter)은 150 nm, 평균 길이 (fiber length)는 10 ~ 20 μm , 밀도 (density)는 2 g/cm^3 를 갖는다. Fig. 1(a)는 초기 상태 CNFs의 SEM (Scanning Electron Microscopy) 이미지를 보여준다. 심하게 뒤엉켜 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 초기의 CNFs는 깨끗하게 정제하고, 충분히 분산을 수행한 후에 무전해 도금을 수행할 필요가 있다. 반면에 Fig. 1(b)는 전처리 과정을 거친 CNFs의 SEM 이미지를 보여준다. Fig. 1(a)와 비교하여 뒤엉켰던 CNFs 가닥들은 곧게 펴져있으며, 상대적으로 분산이 되어있음을 알 수 있다. 이와 같은 상태의 CNFs에 무전해 도금을 수행함으로써 균일한 코팅을 기대할 수 있다.

무전해 도금 공정의 절차와 방법은 크게 4가지로 나뉜다. 전처리 (pre-treatment) 과정, 촉매화 (sensitization) 처리, 가속화 (acceleration) 처리, 도금 (metal deposition) 과정으로 진행된다. 각 과정을 통한 CNFs는 종류수로 충분히 정제하고 필터링 처리를 수행한다 [10].

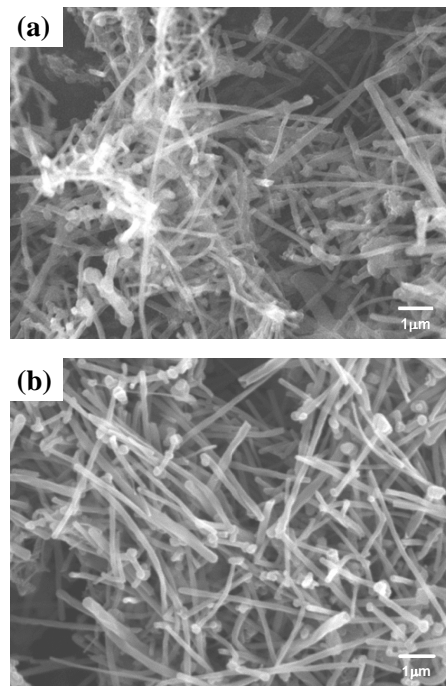


Fig. 1 SEM images of (a) as-received CNFs (b) pre-treated CNFs.

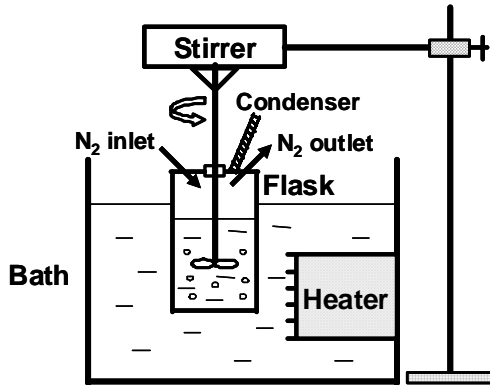


Fig. 2 Experiment setup for electroless plating.

전처리 과정은 초기에 뒤엉킨 CNFs를 고르게 분산시키고, 표면의 청정화를 위한 과정으로 증류수에서 초음파 분산을 통해서 수행하였다. 촉매화 처리는 CNFs의 분말표면을 + 상태로 활성화시키고, 콜로이드 성분의 Sn^{2+} , Pd^{2+} 를 활성화된 CNFs 표면에 부착시킨다. 촉매 용액은 SnCl_2 와 PdCl_2 로 구성되었다. 가속화처리는 CNFs 표면의 Sn 성분을 제거하고 정제된 Pd를 석출하기 위한 과정이다. 용액은 황산수용액을 사용하였다. 마지막으로 도금 처리 과정이 진행된다. Fig. 2는 무전해 도금을 위한 실험 시스템을 나타낸다. 플라스크, 온도 조절 장치, 교반기 (mechanical stirrer), 응축기 (condensor) 등으로 구성되었다.

본 연구에서는 CNFs 기지에 Ni-P 와 Ni-Fe 로 구성된 두 종류의 도금 실험을 수행하였다. Ni-P 도금 용액은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30g/l), $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10g/l), $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ (40g/l), 증류수로 구성된다. 도금 실험의 조건은 90 °C 에서 약 8 분간 진행되었고, Ni-P coated CNFs 는 60 °C 에서 12 시간 동안 건조되었다. 또한 자성 특성을 부여하기 위해, 아르곤 분위기 (argon atmosphere)에서 400 °C 에서 2 시간 동안 열처리를 수행하였다.

Ni-Fe 도금 용액은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (40g/l), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20g/l), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (80g/l), $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20g/l), NaOH (20g/l), 증류수로 구성된다. 도금 실험의 조건은 75 °C 에서 약 8 분간 진행되었고, Ni-Fe coated CNFs는 40 °C 에서 12 시간 동안 건조되었다. Ni-Fe 도금의 경우에는 Fe 성분은 자체적으로 자성을 지니고 있기 때문에 열처리 과정은 생략되었다.

최종 획득된 복합분말의 경우에 CNFs의 수율은 약 90% 이상이 될 것으로 판단된다. 제조된 복합 분말에 대해서 도금층의 두께 및 균일도 등의 미세조직관찰, 성분분석 및 건전성 평가를 위해 주사전자현미경 (JSM-5800, JEOL, Japan)과 투과전자현미경 (JEM-2010F, JEOL, Japan) 장비를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni-P coated CNFs

Fig. 3은 Ni-P coated CNFs의 코팅 진행 전과 후의 TEM 명시야 (Transmission Electron Microscopy Bright Field) 이미지를 나타낸다. Fig. 3(a)에서 밝은 rods는 CNFs를 의미하며, 가장자리의 어두운 점들은 Ni-P 코팅층을 나타내고 있다. Fig. 3(b)를 통해 Ni-P 코팅층은 각각의 CNFs 표면에 비교적 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. Ni-P 코팅층의 평균 두께는 약 50 ~ 100 nm 이다. 일반적으로 탄소 기지에 금속을 도금하는 것은 탄소와 금속간의 좋지않은 젖음성 때문에 쉽지 않다. 그러므로 이러한 실험 결과는 CNFs에 충분한 전처리 과정과 적절한 촉매화 처리가 이루어짐으로써 Pd 입자가 CNFs 표면에 일정하게 분포함으로써 Ni-P 코팅이 잘 이루어졌음을 의미한다.

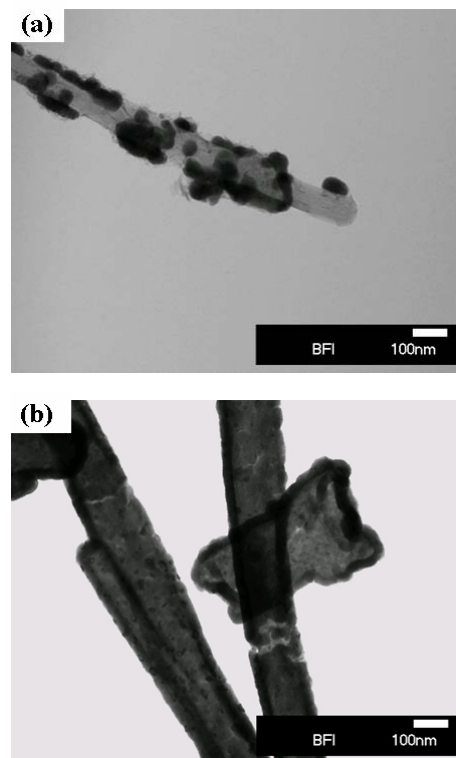


Fig. 3 TEM BF images of Ni-P coated CNFs (a) during process (b) after process.

구체적인 성분 요소를 확인하기 위해서, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) 분석이 수행되었다. Fig. 4는 코팅되지 않는 부분을 포함하는 Ni-P coated CNFs의 TEM 명시야 이미지와 EELS map을 나타낸다. Fig. 4(a)에서, 밝은 영역은

코팅되지 않은 부분을 어두운 영역은 코팅된 부분을 나타낸다. Fig. 4(b)의 EELS map에서 코팅된 영역은 Ni와 P 성분이 검출되었고, 코팅되지 않는 영역은 C 성분이 검출되었다. 코팅층의 주요 성분은 약 94 wt% Ni와 6wt% P로 나타났다.

Fig. 5는 제작된 Ni-P coated CNFs의 SEM 이미지를 나타낸다. Ni-P 코팅층은 전반적으로 각각의 CNFs 표면을 둘러싸고 있음을 알 수 있고, 이는 도금이 성공적으로 잘 되었음을 의미한다.

일반적으로 코팅 후의 Ni-P 층은 비결정질 (amorphous)의 특성으로 자성을 띄지 않는다. 따라서, 자성을 부여하기 위해서는 아르곤 분위기에서 350 °C 이상에서 1 시간 이상의 열처리 과정이 수반되어야 한다. Fig. 6은 열처리 과정을 거친 Ni-P coated CNFs의 고분해능 (HR: High Resolution) TEM 이미지를 나타낸다. 이것으로부터 비결정질의 Ni-P 층은 결정질 (crystalline)의 Ni+Ni₃P 라는 금속간 화합물로 변환된 것을 관찰할 수 있으며, Ni-P 코팅층은 CNFs 표면에 충분히 밀착되었음을 보여준다.

3.2 Ni-Fe coated CNFs

Fig. 7은 Ni-Fe coated CNFs의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 앞선 Ni-P coated CNFs의 결과와 마찬가지로 전체적으로 Ni-Fe 코팅층은 CNFs 표면에 균일하게 형성되었다. 이러한 결과는 충분한 전처리 과정과 적절한 촉매화 처리가 이루어짐으로써 Pd 입자가 CNFs 표면에 일정하게 분포함으로써 Ni-Fe 코팅이 잘 이루어졌음을 의미한다. 이 경우에 Fe 성분이 자성을 나타내기 때문에 열처리 과정은 생략되었다.

Fig. 8(a)는 Ni-Fe coated CNFs의 TEM 명시야 이미지를 나타내고 있다. 밝은 rods는 CNFs를 가장자리의 어두운 지점들은 Ni-Fe 코팅층을 의미한다. Table 1은 Ni-P와 Ni-Fe coated CNFs의 코팅층에 대한 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)결과를 보여준다. 전자의 경우 다량 (약 94 wt%)의 Ni 성분과 미량 (약 6wt%)의 P 성분이 검출되었고, 후자의 경우에는 소량 (약 26 wt%)의 Ni 성분, 미량 (약 4 wt%)의 P 성분과 다량 (약 70 wt%)의 Fe 성분이 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 8(b), (c), (d)는 Ni-Fe coated CNFs의 EDS map을 나타내고 있다. 각각은 Ni, P, Fe 성분을 나타낸다. 이러한 EDS map을 통해서 금속 성분들의 분포도와 밀도를 시각적으로 관찰할 수 있다. Ni 성분은 소량의 밀집된 정도를 나타내고 있고, P 성분은 전체적으로 얇고 밀도가 낮음을 알 수 있다. 마지막으로 Fe 성분은 매우 두터우며 밀집된 정도가 높다. 마지막으로 Fe 성분은 매우 두터우며 밀집된 정도가 높다. 전반적으로 Ni-Fe 코팅층은 CNFs 표면에 균일하게 분포하고 있으며, Ni-Fe의 코팅층의 두께는 약 50 ~ 100 nm로 예상된다. 무전해 Ni-Fe 도금 실험 또한 성공적으로 수행된 것으로 판단된다.

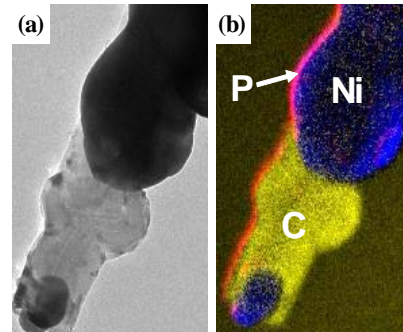


Fig. 4 (a) TEM BF image and (b) EELS map for C, Ni, P elements of Ni-P coated CNFs with uncoated layers.

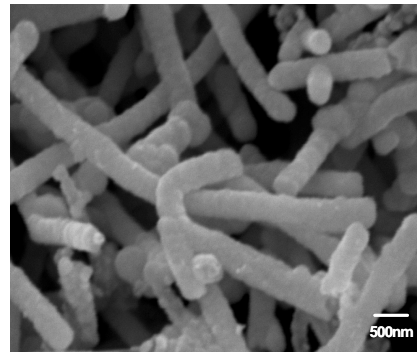


Fig. 5 SEM image of as-fabricated Ni-P coated CNFs.

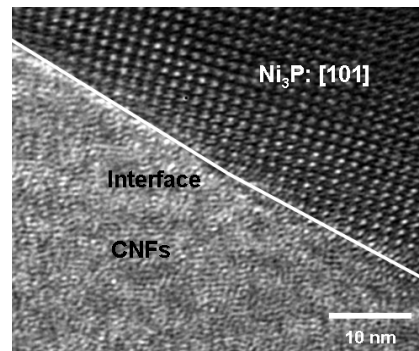


Fig. 6 HR TEM image containing the interface region of heat treated Ni-P coated CNFs.

Table 1 EDS results for metal coated layers

Ni-P layers	Wt%	At%	Ni-Fe layers	Wt%	At%
Ni	93.95	89.12	Ni	26.20	24.50
P	6.05	10.88	P	3.75	6.65
-	-	-	Fe	70.05	68.85
Total	100	100	Total	100	100

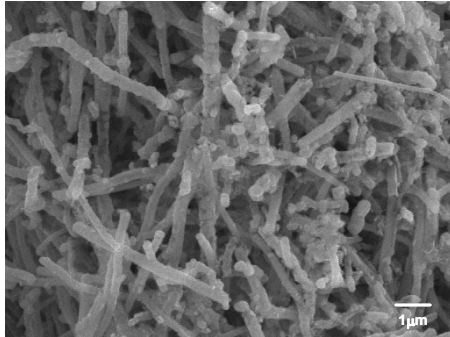


Fig. 7 SEM image of as-fabricated Ni-Fe coated CNFs.

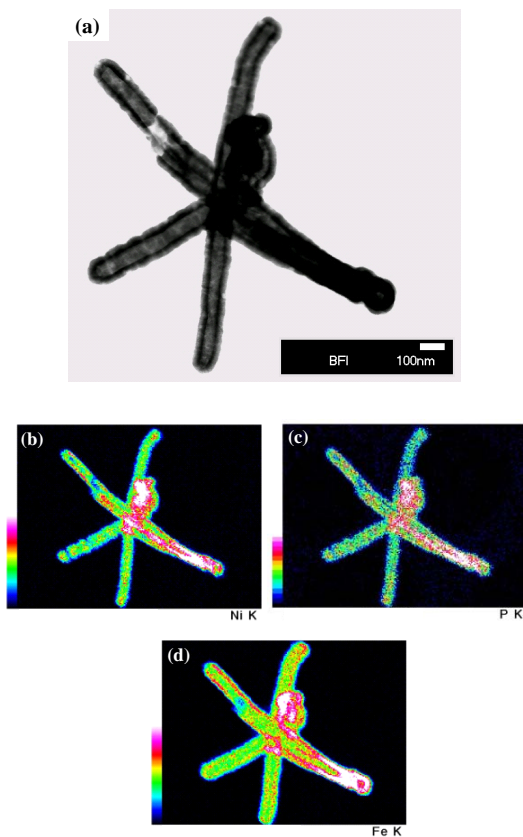


Fig. 8 (a) TEM BF image and (b), (c), (d) EDS map for Ni, P, Fe elements of Ni-Fe coated CNFs.

향후 보다 안정적이고 최적화된 무전해 도금 실험 방법과 열처리 조건 등을 도출하기 위한 추가적인 실험적 연구를 수행하고자 한다. 또한 전도성/자성 나노복합분말을 이용하여 고분자기지 복합재료를 제조하여, 이들의 전자기적 특성을 고찰해보고 설계 개념을 도입하여 광대역의 흡수 성능을 가질 수

있는 전자파 흡수소재(RAM)의 개발을 위한 추가적인 연구를 수행할 것이다.

4. 결 론

본 논문은 유전성 및 자성 손실을 함유한 복합성의 필러를 개발하고자 수행되었다. 먼저 유전성 손실재료로서, 전도성 나노소재인 탄소나노섬유 (CNFs)를 선택하였고, 이에 자성을 부여하기 위해 두 가지의 Ni-P와 Ni-Fe 무전해 도금을 적용하여 각각 코팅하는 실험에 성공하였다. 제작된 복합 소재의 미세 구조를 SEM/TEM을 통해 관찰하였다. 전체적으로 곧게 분산된 CNFs 기지에 금속의 코팅층이 CNFs 표면에 균일하게 형성되었으며, 코팅층의 평균 두께는 약 50 ~ 100 nm의 결과를 나타내었다. 이러한 성공적인 무전해 도금의 결과는 일련의 연속되는 전처리 과정, 촉매화 처리, 도금 과정 등이 적절한 조건으로 수행되었음을 의미한다. 또한 이들의 성분 분석 (EDS/ELLS)을 수행함으로써, 코팅 층의 주요 성분을 분석하였다.

전자의 경우 Ni-6wt%P와 후자의 경우 Ni-70wt%Fe의 결과를 각각 나타내었다. Ni-P coated CNFs의 경우에는 자성을 부여하기 위해 열처리를 수행하였고, 이를 통해 비결정질의 상이 결정질의 금속간 화합물로 변화된 것을 관찰하였다.

이러한 연구는 새롭게 물질을 합성할 수 있는 가능성을 제시하였다. 향후 최적의 무전해 도금 실험 방법과 열처리 조건 등을 도출하기 위한 추가적인 실험적 연구를 수행할 것이다. 또한 제작된 전도성/자성 나노복합분말을 이용하여 고분자기지 복합재료를 제조하여, 이들의 전자기적 특성을 고찰해보고 설계 개념을 도입하여 광대역의 흡수 성능을 가질 수 있는 전자파 흡수소재(RAM)의 개발을 위한 체계적인 연구를 진행하고자 한다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소 기본연구사업 “전자기 특성 제어 복합 소재 성형기술”의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. 제 1 저자는 2007년도 2단계 두뇌한국(BK)21사업에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- 1) D. A. Weston, *Electromagnetic compatibility*, MarcelDekker, 1999.
- 2) K.-Y. Park, S.-E. Lee, C.-G. Kim, J.-H. Han, “Fabrication and Electromagnetic Characteristics of Electromagnetic Wave Absorbing Sandwich Structures,” *Composites Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 576-584.

- 3) K. J. Vinoy, R. M. Jha, *Radar Absorbing Materials From Theory to Design and Characterization*, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- 4) K.-Y. Park, S.-E. Lee, C.-G. Kim, J.-H. Han, "Application of MWNT-added Glass Fabric/Epoxy Composites to Electromagnetic Wave Shielding Enclosures," *Composite Structures*, Vol. 81, 2007, pp. 401-406.
- 5) S. Chand, "Review Carbon fibers for composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 6 2000, pp. 1303-1313.
- 6) X. Pan, H. Shen, J. Qiu, M. Gu, "Preparation, complex permittivity and permeability of electroless Ni-P deposited strontium ferrite powder," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 101, 2007, pp. 505-508.
- 7) 이상복, 김진봉, 이진우, 이상관, "전자파 흡수 복합소재를 위한 무전해 니켈 도금 탄소나노섬유의 제조," 한국복합재료학회 추계학술대회 논문집, 2006, pp. 238-241.
- 8) R. Che, L.-M. Peng, X. Duan, Q. Chen, X. Liang, "Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes," *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 5, 2004, pp. 401-405.
- 9) X. Pan, G. Mu, H. Shen, M. Gu, "Preparation and microwave absorption properties of electroless Co-Ni-P coated strontium ferrite powder," *Applied Surface Science*, Vol. 253, 2007, pp. 4119-4122.
- 10) F. Wang, S. Arai, M. Endo, "The preparation of multi-walled carbon nanotubes with a Ni-P coating by an electroless deposition process," *Carbon*, Vol. 43, 2005, pp. 1716-1721.