

무전해 도금에 의한 탄소나노섬유/Cu 복합 분말 제조 및 열적 안정성

김인수*, 이상관*

Fabrication of Carbon Nanofiber/Cu Composite Powder by Electroless Plating and Microstructural Evolution during Thermal Exposure

In-soo Kim*, Sang-Kwan Lee*

Abstract

Carbon nanofiber/Cu composite powder has been fabricated by electroless plating process. Microstructural evolution of the composite powder after heat treatment under vacuum, hydrogen and air environment was investigated. A dispersed carbon nanofiber coated by copper was produced at the as-plated condition. Carbon nanofiber is coated uniformly and densely with the plate shaped copper particles. The copper plates on the carbon nanofiber aggregate during the thermal exposure at elevated temperature in vacuum and hydrogen in order to reduce surface energy. The thermal exposure of the composite powder in air at 400°C for 3 hours leads to the spheroidization of the composite powder owing to oxidation of copper.

Key Words: carbon nanofiber, copper, electroless plating process, thermal exposure

1. 서 론

탄소섬유 강화 Cu 기지 금속복합재료는 고강도 및 내마모 특성을 요구하는 전기 접점 소재뿐만 아니라 높은 열전도도 및 반도체 수준의 낮은 열팽창 계수를 요구하는 전자 패키징용 소재로의 활용 잠재력이 높다[1]. 왜냐하면 이 재료는 높은 전기전도도, 높은 열전도도, 뛰어난 내마모성 및 낮은 열팽창 계수 등의 특성을 가지고 있으며, 또한 이 들 특성의 재단이 가능하기 때문이다.

최근 들어 기존 복합재료에 사용하는 마이크로 크기의 강화재보다 기계적 특성, 열적 특성, 전기적 특성 등이 훨씬 월등한 탄소 나노 섬유 (Carbon Nanofiber, CNF)[2] 가 개발됨에 따라 기존의 탄소섬유 강화 금속복합재료보다 우수한 성

능을 가지는 복합재료의 개발이 가능하게 되었다. 따라서 기존에 응용되는 분야를 더 확장할 수 있으며, 전기전자 부품의 세계적인 개발 목표인 경박단소화 및 고효율화의 실현을 가능하게 할 것이다.

Cu기지 나노복합재료는 Cu내에 탄소의 용해도 (solubility)가 고온까지도 매우 낮으며, 탄소와 Cu와의 젖음성이 매우 나쁘고, 비중 차이가 크기 때문에 기존에 널리 알려진 제조 공정인 분말 야금법, 확산접합법, 가압 합침법 등으로 제조하기가 매우 어렵다[3]. 이러한 제조 공정상의 난점을 해결하기 위하여 두가지 방법을 고려할 수 있다. 첫째는 Cu에 첨가원소를 첨가하여 계면 에너지를 낮추어 탄소와의 젖음성을 향상시키는 방법이고, 둘째는 탄소나노섬유를 Cu로 코팅하는 방법이다.

본 연구에서는 탄소나노섬유를 Cu로 코팅하는 방법을 채택하였다. Cu의 코팅은 sputtering, electro deposition, PVD, 무전해 도금 등과 같은 많은 방법이 있다. 이 중에서 무전해 도금은 다양한 산업 분야에 널리 사용되고 있으며, 가격이 저렴하다. 그러나 탄소나노섬유를 무전해도금에

* 한국기계연구원 공정 연구부

의하여 Cu 도금을 한 보고는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 무전해 도금에 의하여 탄소나노섬유에 Cu를 도금함으로써 CNF/Cu 복합 분말 제조를 시도하고, 다양한 고온 환경하에서 복합분말의 열적 안정성 및 미세 구조의 변화 등을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 탄소나노섬유로는 일본 Showa Denko 사의 vapor grown carbon nanofiber를 이용하였다. CNF/Cu 복합분말은 다음과 같은 무전해 도금 공정 절차에 의하여 제조하였다. 무전해 도금을 위한 전처리 공정으로서 증류수에 탄소나노섬유를 넣어서 초음파로 분산시켰다. 촉매작용을 최대화하기 위하여 탄소나노섬유는 SnCl₂, PdCl₂, HCl로 혼합된 40℃수용액에 3분 동안 담구어 민감화 및 활성화 처리를 시켰다. 활성화 처리가 끝난 탄소나노섬유를 H₂SO₄ 용액에 넣어 상온에서 3분 동안 가속화처리를 시켰다. 가속화 처리된 탄소나노섬유는 증류수에서 충분히 필터링하고 세척하였다. 이와 같이 전처리된 탄소나노섬유는 CuSO₄, NaOH, HCHO가 포함된 상용의 Cu 도금 용액에 담구어 65℃에서 10분 동안 교반하면서 Cu를 도금시켰다. 도금된 탄소나노섬유, 즉 CNF/Cu 복합분말은 100℃에서 12시간 동안 건조하였다.

CNF/Cu 복합분말은 진공(~1Pa)과 수소 분위기 하에서 400℃에서 3시간 동안 열간노출 시켰다. 또한 다양한 환경 하에서 복합분말의 열적 안정성을 조사하기 위하여 대기 분위기 하에서 복합분말을 200℃와 400℃에서 열적으로 노출시켰다.

열간노출 후에 복합 분말의 미세 조직의 변화는 FE-SEM을 사용하여 관찰하였고, X-선 회절을 이용하여 복합분말의 상을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 무전해 도금에 사용한 탄소나노섬유의 SEM 미세 조직 사진을 나타낸 것이다. Fig.1에 나타나 있는 바와 같이 탄소나노섬유의 직경은 70 ~ 150nm 이며, 불순물이 거의 없는 탄소 yield량이 매우 높은 섬유임을 미세 조직상으로

관찰하였다. Fig.2는 무전해 도금과 건조 후에



Fig. 1. SEM micrograph of carbon nanofiber

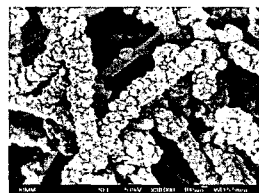


Fig. 2. SEM micrograph of plated and dried CNF/Cu composite powder

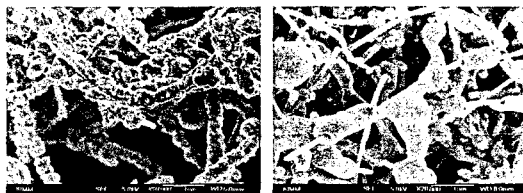


Fig. 3. SEM micrographs of CNF/Cu composite powder thermally exposed at 400℃ for 3hours in (a) vacuum, (b) hydrogen.

CNF/Cu 복합 분말의 미세조직 사진을 나타낸 것이다. CNF/Cu 복합분말은 300~400nm 직경 분포를 가지며, 각 분말은 잘 분산되어 있다. 무전해 도금 직후 건조한 상태에서는 Cu가 코팅되지 않은 부분도 일부 존재하기는 하였지만, 미세한 Cu 입자들이 대부분의 탄소나노섬유 표면 위에 균일하게 잘 도금되어 있음이 관찰되었다. 대략 100nm 크기의 입자가 판상형태로 균일하고 치밀하게 코팅되어 있다. 이러한 결과로부터 무전해 도금 공정에서 촉매화 및 가속화 단계가 Cu 석출에 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 진공과 수소 분위기 하에서 400℃에서 3시간동안 노출한 복합분말의 SEM 미세조직 사진을 Fig.3에 나타내었다. 이 복합분말들은 진공과 수소 분위기 하의 고온노출 동안 복합 분말의 합체없이 무전해 도금 직후의 형상을 유지하고 있다. 진공과 수소

분위기 하에서 열적 노출 후의 복합 분말 표면 양상은 도금 과 건조 직 후의 복합 분말 양상과 비교해서 조금 바뀌었다. 이 중에서 수소 분위기에서 열노출을 한 조건이 진공 하에서 열노출을 한 조건보다 매끈한 표면 양상을 나타내고 있다. 탄소나노섬유와 Cu 층 사이의 계면의 debonding 과 이로 인한 Cu 입자들 간의 상호 확산에 의하여 서로 응집이 일어나 코팅 층이 박리되는 현상이 비교적 많이 관찰되고 있다. 계면에서의 박리와 Cu 입자들의 응집 현상은 탄소나노섬유와 Cu 간의 약한 계면 결합력에 의한 것이라고 추정할 수 있다. 즉, 탄소나노섬유와 Cu 사이의 계면에서 화학 결합에 의한 화합물이나 고용체를 만들지 않기 때문이다. 따라서, 복합분말이 고온에 노출될 때, Cu 입자들은 계면 에너지를 낮추기 위하여 확산이 일어나 응집이 발생하게 된다. Cu 입자들은 수소 분위기에서 이런 현상이 더 잘 일어나게 된다. 그러나 Cu 입자의 확산에 의한 응집 현상에 대하여 수소나 진공이 미치는 효과에 대해서는 아직까지는 명백하게 밝혀져 있지 않다.

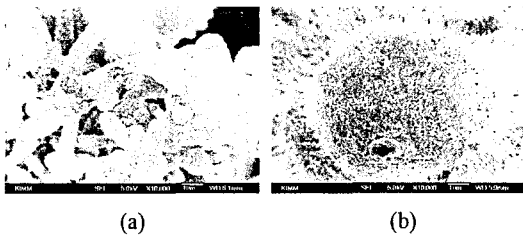


Fig. 4. SEM micrographs of CNF/Cu composite powder thermally exposed at (a) 200°C for 3hours, (b) 400°C for 3hours in air.

CNF/Cu 복합분말이 대기 중에서 열간 노출될 때, Fig.4에 나타나 있는 바와 같이 표면 양상의 상당한 변화가 관찰되었으며, 이 때의 복합분말의 직경은 약 1 μm임을 알 수 있다. 200°C에서 3시간 동안 노출 조건에서 약간의 복합분말간의 합체가 관찰되었으며, 400°C에서 3시간 동안 노출 조건에서는 복합분말의 미세 조직의 현저한 변화가 관찰되었다. 로드 형태의 복합분말은 서로 합쳐져서 구상 형태로 바뀌었다. 결과적으로 탄소나노섬유가 구상의 Cu 기지내에 마치 선인장 처럼 박혀 있으며, 이 때의 복합 분말의 크기는 약 10 μm이다.

각 시편 들은 노출 조건에 따라 서론 다른 분

말 색깔을 나타내었다. 도금후 건조한 복합분말

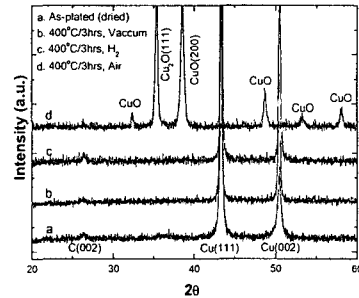


Fig. 5. XRD profile of CNF/Cu composite powder at various thermal exposure conditions

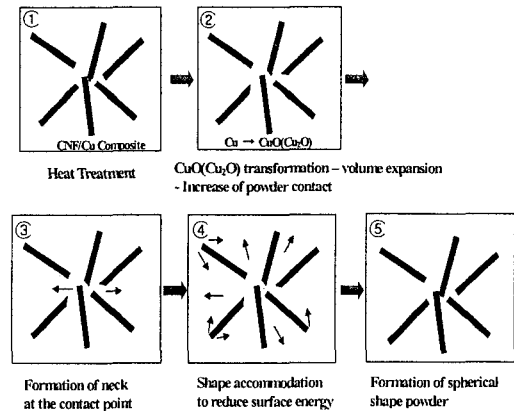


Fig. 6. Schematics of composite powder coalescence during thermal exposure in air (400°C/3hrs).

의 표면색깔은 갈색이었다. 진공과 수소 분위기 하에서 열 노출한 복합 분말의 색깔은 붉은 색깔로 바뀌고, 대기 중에서 열간노출한 복합분말은 검은 색으로 바뀐다. Fig.5는 복합분말 제조 직후 건조한 조건과 여러 조건에서 열간노출한 조건의 XRD 양상을 나타낸 것이다. 그림에 나타나 있는 바와 같이 제조 직후 건조한 조건 및 진공과 수소 분위기에서 열처리한 조건에서 XRD 스펙트럼은 구별할 수 있는 3개의 명확한 피크를 나타내고 있다. 이 피크 위치들은 탄소 및 Cu 피크의 위치와 잘 일치하고 있다. 대기 중에서 고

온에서 노출된 복합 분말의 XRD 스펙트럼은 앞에서 언급한 세 가지 조건과는 다르다. Cu 피크 대신에 Cu_2O 와 CuO 같은 Cu 산화물임이 입증되었다. 제조 직 후의 복합 분말은 상당량의 수분과 산소가 포함되어 있으리라고 예상된다. 왜냐하면 무전해 도금 공정 자체가 수용액에서 이루어지기 때문이다. Cu 산화물이 탄소나노섬유와 Cu도금 사이의 계면과 Cu 표면에 형성될 수 있다. 하지만 Cu 산화층 자체는 너무 얇아서 X-ray 측정으로는 확인되지 않았다. 그러나 진공이나 수소 분위기하에서 열 노출 후의 복합 분말의 표면 색깔 변화는 제조 공정 동안 형성된 산화물의 감소를 의미한다. 복합분말의 미세 조직의 변화는 상변화와 함께 일어난다. Fig.6은 복합 분말의 합체 과정의 개요도를 나타낸 것이다. 대기 중에서 고온 노출되는 동안 산소는 O^- 와 O^{2-} 형태로 환원된 다음 복합 분말 표면이나 계면으로 확산된다. Cu는 Cu^+ 와 Cu^{2+} 로 산화되어 CuO 와 Cu_2O 가 형성된다[4]. Cu 산화에 의한 부피 팽창은 복합재료 분말의 접촉 면적을 증가시킨다. 복합 분말이 접촉하는 지점에서 neck이 형성되고, 복합분말은 자유 에너지를 감소시키기 위한 형태로 변화하게 된다. 최종적으로 Fig.4(b)와 같이 구형의 Cu 산화물 입자 내에 탄소 나노 섬유가 박혀 있는 "spiky" 볼 형태의 분말로 바뀌게 된다. 탄소는 구리보다 쉽게 산화되므로 산소는 탄소나노섬유와 우선적으로 반응이 일어날 것으로 기대된다[5]. 대기 중 400°C 에서 노출된 조건에서 탄소 나노 섬유의 손상이 Fig.7에 나타낸 바와 같이 관찰되었다. 그리고 탄소 나노 섬유의 끝부분은 예리하여 찢으며, 일부의 탄소나노섬유가 측면이 열간노출 동안 떨어져 나갔다.

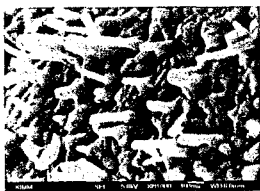


Fig. 7. SEM micrograph of the composite powder thermally exposed at 400°C for 3 hours in air.

4. 결론

CNF/Cu 분말은 무전해 도금 공정에 의하여 성공적으로 제조되었다. 도금 및 건조 후 대략 100nm 크기의 Cu 입자가 탄소나노섬유 표면에 판상 형태로 균일하고 치밀하게 코팅되었다. 미세하고 균일한 Cu 입자의 도금은 탄소나노섬유 표면에서 Cu의 석출에 의하여 영향을 받으므로, 이를 위해서는 무전해 도금 과정 중에서 촉매화와 가속화 단계의 공정 제어가 매우 중요한 역할을 한다.

탄소나노섬유위의 Cu 입자는 고온 노출동안 불안정해지고, 수소와 진공 분위기 하에서 열간 노출하는 동안 계면에너지를 낮추기 위한 확산에 의하여 Cu 입자들의 응집현상이 발생하였다. CNF/Cu 복합분말이 대기 중에서 400°C 에서 3시간 동안 노출될 때, 복합 분말은 "spiky" 볼 구조의 형태로 바뀌게 되는 데, 이는 Cu의 산화로 인한 구형화의 결과이다. 또한 탄소나노섬유의 손상도 이 조건에서 관찰되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제 번호: 04K1501-00710)으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. E. Neubauer, G. Korb, C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, S. Chotikaprakhan, D. Dietzel, A. M. Mansanares, B. K. Bein, Thin Solid Films, 433 (2003) 160-165
2. M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M. S. Dresselhaus, Carbon, 39 (2001) 1287-1297
3. S. J. Sun, M. D. Zhang, J. Mater. Sci., 5 (1991) 5762
4. S. R. Dong, J. P. Tu, X. B. Zhang, Mater. Sci. and Eng. A313 (2001) 83-87
5. A. Berner, K. C. Mundim, D. E. Ellis, S. Dorfman, D. Fuks, R. Evenhaim, Sensors and Actuators, 74 (1999) 86-90