



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월14일  
(11) 등록번호 10-2010366  
(24) 등록일자 2019년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D06M 11/83 (2006.01) D06M 101/40 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
D06M 11/83 (2013.01)  
D06M 2101/40 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0018680  
(22) 출원일자 2018년02월14일  
심사청구일자 2018년02월14일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2005163197 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
전주대학교 산학협력단  
전라북도 전주시 완산구 천잠로 303 (효자동2가)  
이종길  
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 35, 220  
6동 204호 (송도동, 송도 더샵 마스터뷰)  
(72) 발명자  
이혜성  
경기도 성남시 분당구 양현로 220 1105동 302호  
(이매동, 이매촌삼환아파트)  
임인섭  
전라북도 전주시 완산구 서곡1길 15-6 상명빌라  
201호  
(74) 대리인  
조현석

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 금속도금 탄소섬유의 제조방법.

(57) 요약

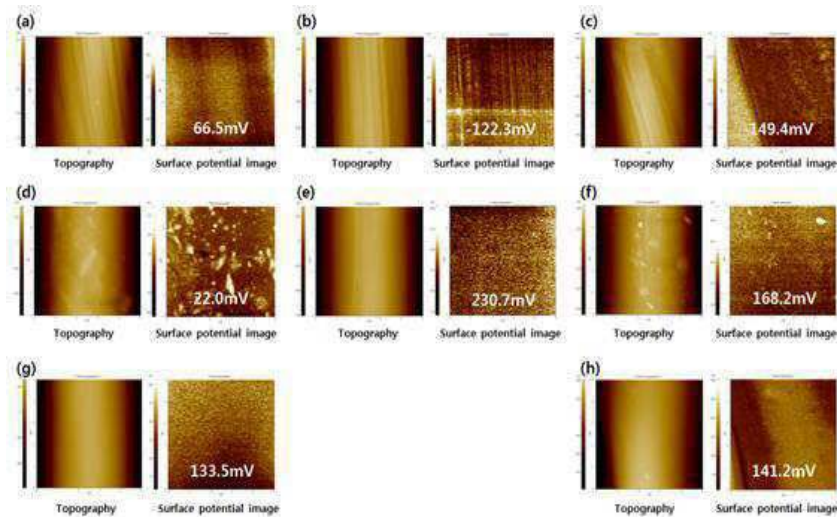
금속 도금 탄소 섬유 의 제조 방법이 개시된다.

금속 도금 탄소 섬유 제조 방법은

탄소 섬유의 표면을 음(-)전하화하는 활성화 과정; 및

음전하가 인가된 탄소 섬유의 표면에 금속을 도금하는 과정을 포함하는

대표도 - 도3



(56) 선행기술조사문헌

KR1019950002820 B1\*

JP2007186823 A

KR1020160010700 A

KR1019930011306 B1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

금속 도금 탄소 섬유 제조 방법에 있어서,

암모늄바이카보네이트 전해질 용액에 흑연을 표준전극으로 넣고 상대 전극으로 탄소섬유를 사용하고, 탄소섬유에 양전압을 인가하여 탄소 섬유 표면을 음(-)전하화하는 활성화 과정; 및

음전하가 인가된 탄소 섬유의 표면에 금속을 도금하는 과정;

을 포함하는 금속도금 탄소섬유의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서 상기 금속을 도금하는 과정은

음전하가 인가된 탄소섬유에 구리를 도금시키는 무전해 구리 도금 과정; 및

구리가 도금된 탄소섬유에 니켈을 도금시키는 전해 니켈 도금 과정;

을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 탄소섬유의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 활성화 과정에서의 전류밀도는 30A/m<sup>2</sup> 이며 반응시간은 10초 ~ 5분이고, 전해질 용액의 pH = 5 ~ 9인 것을 특징으로 하는 금속도금 탄소섬유의 제조방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서, 상기 활성화 과정 이전에

탄소 섬유를 계면활성제, 유기 용매 및 비이온 계면활성제를 포함하는 수용액에 통과시켜 탈지 및 연화시키는 탈지 과정;

상기 탈지 과정의 결과물인 탄소 섬유를 아황산수소나트륨(sodium bisulfite; NaHSO<sub>3</sub>), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 과황산 암모늄(ammonium persulfate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 및 순수(pure water)를 포함하는 수용액에 통과시켜 중화, 세정 및 개질(conditioning) 작용을 하는 에칭 과정; 및

상기 에칭 과정의 결과물인 탄소 섬유를 PdCl<sub>2</sub> 수용액에 통과시켜 센시타이징 (sensitizing)하는 센시타이징 과정;을 더 포함하고,

상기 전해 니켈 도금 과정 이후에

금속 도금된 탄소섬유를 사이징 처리후 세정하는 과정; 및

세정된 탄소 섬유를 150℃의 건조로에서 건조하는 건조 과정;

을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속도금 탄소섬유의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 금속 도금된 탄소 섬유 제조 방법에 관한 것으로서 특히, 탄소 섬유상에 표면 처리되는 금속과 탄소 섬유와의 결합력을 높여 전도성을 향상시킴과 동시에 본 제품을 레진(resin)과 혼합하여 복합 소재화할 때 고온 및 기계적인 혼합과정 또는 분말화 과정에서도 탄소 섬유와 도금 층이 박리되지 않도록 하는 금속 도금 탄소 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전자책, 휴대폰, 평판 TV 및 디지털 카메라 같은 IT 기기들이 박형화 및 집적화가 되면서 이에 따른 전자과 간섭과 중시가 되면서 기존 플라스틱 소재에서 금속 소재가 적용되는 추세는 높아지고 있다.

[0003] 특히 휴대 기기에서 사용되는 주파수 대역이 5년 내로 3 GHz 대역을 넘을 것으로 예측되며 이에 따른 새로운 전자과 차폐 소재를 개발할 필요가 있다.

[0004] 금속 소재의 경우 고 비중이며 재료 가공에 드는 비용과 복잡한 성형이 난해하여 다양한 디자인의 제품을 개발하기 어렵다.

[0005] 이에 따라, 플라스틱의 경량성과 가공용이성으로 전자과차폐 기능소재 개발에 대한 요구가 폭등하고 있다.

[0006] 이를 위한 새로운 소재로 나노카본, 전도성 탄소섬유 등을 활용하여 만든 전도성 복합 소재가 각광을 받고 있다.

[0007] 탄소섬유의 경우 전자과 차폐, 방열, 발열 소재로 사용되기 위해서는 전도성이 개선되어야 한다.

[0008] Chop 섬유 또는 필라멘트 사를 분쇄하여 만든 분말상의 제품으로 Chop 섬유보다 더 짧은 길이의 섬유가 필요할 때 수직에서 수백의 분말상인 분쇄 섬유가 이용되고 있다.

[0009] 분쇄 섬유는 분산이 잘 되고 성형성이 좋기 때문에 전도성, 정전기 방지, 내마모성, 치수, 안정성, 내하중, 단열, 낮은 열팽창 등 여러 가지 특성을 부여할 목적으로 수지, 고무, 카본 등의 첨가제로서 사용되고 있다.

[0010] 도금 탄소 섬유의 경우 일반 탄소섬유에 비해 10배 이상의 높은 전기 전도도를 가지고 탄소 섬유의 뛰어난 물성 또한 지니기 때문에 Chop 섬유로 만들어 전기전도도 및 기계적 물성 향상을 위한 첨가제로 사용이 되고 있다.

[0011] 그러나 탄소섬유 표면에 도금층이 있기 때문에 일반적인 분쇄방법으로 분쇄섬유를 생산할 시 도금층의 박리가 발생하여 도금섬유의 이점을 상실한다는 문제가 있다.

[0012] 이에 따라, 탄소 섬유상에 표면 처리되는 금속과 탄소 섬유와의 결합력을 높여 전도성을 향상시킴과 동시에 레진(resin)과 혼합하여 복합 소재화할 때 고온 및 기계적인 혼합과정에서도 탄소 섬유와 도금 층이 박리되지 않도록 하는 금속 도금 탄소 섬유의 필요성이 대두되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 발명된 것으로서, 탄소 섬유상에 표면 처리되는 금속과 탄소 섬유와의 결합력을 높여 전도성을 향상시킴과 동시에 본 제품을 레진(resin)과 혼합하여 복합 소재화할 때 고온 및 기계적인 혼합과정에서도 탄소 섬유와 도금 층이 박리되지 않도록 하는 금속 도금 탄소 섬유의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 상기의 목적을 달성하는 본 발명에 따른 금속 도금 탄소 섬유의 제조 방법은

[0015] 탄소 섬유의 표면을 음(-)전하화하는 활성화 과정; 및

[0016] 음전하가 인가된 탄소 섬유의 표면에 금속을 도금하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 여기서, 상기 활성화 과정은 암모늄바이카보네이트 (Ammonium bicarbonate  $NH_4COOH$ )를 비롯한 전해질 용액에 흑연을 표준전극(음극)으로 넣고 상대 전극(양극)으로 탄소섬유를 사용하고, 탄소섬유에 양전압을 인가하여 탄

소섬유 표면을 음전하화하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 여기서, 전류밀도는  $30A/m^2$  이며 반응시간은 10초 ~ 5분이고, 전해질 용액의 pH = 5 ~ 9인 것이 바람직하다.

[0019] 여기서, 상기 활성화 과정은 진한 황산, 또는 질산, 또는 그 혼합 용액으로 탄소섬유의 표면을 처리하여 탄소섬유 표면을 산화시켜 탄소섬유 표면에 카르복실기를 생성하는 것을 특징으로 한다. 농도는 0.1~1 M이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명은 탄소 섬유 표면에 음전하를 하전시킴으로써 탄소 섬유상에 표면 처리되는 금속과 탄소 섬유와의 결합력을 높여 전도성을 향상시킴과 동시에 금속 도금된 탄소 섬유를 레진(resin)과 혼합하여 복합 소재화할 때 고온 및 기계적인 혼합과정에서도 탄소 섬유와 도금 층이 박리되지 않도록 하는 금속 도금 탄소 섬유의 제조 방법을 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 금속 코팅된 탄소 섬유 제조 방법을 보이는 흐름도이다.  
 도 2는 본 발명에 따른 금속 도금 탄소 섬유 제조 방법의 실시예를 보이는 흐름도이다.  
 도 3은 탄소 섬유 표면에 인가된 음전하의 크기에 따른 금속 도금된 탄소 섬유의 표면을 보이는 사진이다.  
 도 4는 도금 속도에 따른 도금 두께를 조사한 결과를 보인다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 금속 코팅된 탄소 섬유 제조 방법을 보이는 흐름도이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 금속 코팅된 탄소 섬유 제조 방법은 활성화 과정(S102) 및 도금 과정(S104)을 포함한다.

[0024] 활성화 과정은 탄소 섬유의 표면을 음(-)전하화 하는 과정이다. 탄소 섬유의 표면을 음(-)전하화 함으로써 탄소 섬유 상에 표면 처리되는 금속과 탄소 섬유와의 결합력을 높여 전도성을 향상시킬 수 있다. 또한, 금속 도금된 탄소 섬유를 레진(resin)과 혼합하여 복합 소재화할 때 고온 및 기계적인 혼합과정에서도 탄소 섬유와 도금 층이 박리되지 않게 된다.

[0025] 탄소 섬유의 표면에 음전하를 인가하는 방법에는 다음의 두 가지가 있다.

[0026] 1. 양극 산화

[0027] 암모늄바이카보네이트를 비롯한 전해질 용액에 흑연을 표준전극으로 넣고 상대 전극으로 탄소섬유를 사용하고, 탄소섬유에 양전압을 인가하여 탄소섬유 표면을 음(-)전하화한다.

[0028] 여기서, 전류밀도는  $30A/m^2$  이며 반응시간은 1분이고, 전해질 용액의 pH = 5 ~ 9인 것이 바람직하다.

[0029] 2. 산 처리

[0030] 진한 황산, 또는 질산, 또는 그 혼합 용액으로 탄소섬유의 표면을 처리하여 탄소섬유 표면을 산화시켜 탄소섬유 표면에 카르복실기를 생성한다.

[0031] 도 2는 본 발명에 따른 금속 도금 탄소 섬유 제조 방법의 실시예를 보이는 흐름도이다.

[0032] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 금속 도금 탄소 섬유 제조 방법은

[0033] 탈지 과정(S202), 예칭 과정(S204), 센시타이징 과정(S206), 활성화 과정(S208), 무전해 구리 도금 과정(S210), 전해 니켈 도금 과정(S212), 사이징 과정(S214), 세정 과정(S216) 그리고 건조 과정(S218)을 포함한다.

[0034] 탈지 과정(S202)은 탄소 섬유를 계면활성제, 유기 용매 및 비이온 계면활성제를 포함하는 수용액에 통과시켜 탄소 섬유를 탈지 및 연화시키는 것이다.

[0035] 본 발명의 보다 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 탈지 과정(S202)의 수용액은 계면활성제로 순수(pure water)

및 NaOH를 중량비 40-49: 1-10으로 혼합한 용액 15-35 중량%, 유기 용매로 디에틸 프로판디올(diethyl propanediol) 50-80중량% 및 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(dipropylene glycol methyl ether) 5-15 중량%, 그리고 400-600ppm의 비이온성 계면활성제를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 계면활성제로 순수(pure water) 및 NaOH를 중량비 45-48: 2-5으로 혼합한 용액 20-30 중량%, 유기 용매로 디에틸 프로판디올(diethyl propanediol) 58-72중량% 및 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(dipropylene glycol methyl ether) 8-12 중량%, 그리고 450-550 ppm의 비이온성 계면활성제를 포함한다.

- [0036] 상기 비이온성 계면활성제는 당업계에 공지된 다양한 비이온성 계면활성제를 포함하나, 바람직하게는 에폭시레이티드 리니어 알코올(ethoxylated linear alcohol), 에폭시레이티드 리니어 알킬페놀(ethoxylated linearalkyl-phenol) 또는 에폭시레이티드 리니어 티올(ethoxylated linear thiol)이고, 보다 바람직하게는 에폭시레이티드 리니어 알코올(ethoxylated linear alcohol) 이다.
- [0037] 본 발명의 보다 다른 바람직한 구현예에 따르면, 탈지 과정(S202)은 온도 40-60℃에서 1-5분 동안 실시하고, 보다 바람직하게는 온도 45-55℃에서 1-3분 동안 실시한다.
- [0038] 예칭 과정(S204)은 탈지 과정(S202)의 결과물인 탄소 섬유를 아황산수소나트륨(sodium bisulfite; NaHSO<sub>3</sub>), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 과황산 암모늄(ammonium persulfate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 및 순수(pure water)를 포함하는 수용액에 통과시켜 중화, 세정 및 개질(conditioning) 작용을 하는 것이다.
- [0039] 예칭 과정(S204)은 탄소 섬유의 전처리인 강알칼리 성분을 중화시키고, 다음 과정인 센시타이징(sensitizing)과정을 위해 세정작용을 돕고 개질(conditioning)작용을 한다.
- [0040] 예칭 과정(S204)을 위한 수용액은 아황산수소나트륨(sodium bisulfite; NaHSO<sub>3</sub>), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 과황산 암모늄(ammonium persulfate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 및 순수(pure water)를 포함한다.
- [0041] 보다 바람직하게는 예칭 과정(S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)의 수용액은 아황산수소나트륨(sodium bisulfite; NaHSO<sub>3</sub>) 0.1-10 중량%, 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.1-3 중량%, 황산암모늄(ammonium persulfate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 5-25 중량% 및 순수(pure water) 62-94.8 중량%를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 아황산수소나트륨(sodium bisulfite; NaHSO<sub>3</sub>) 0.8-2 중량%, 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.3-1 중량%, 과황산암모늄(ammonium persulfate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 10-20 중량% 및 순수(pure water) 77-88.9 중량%를 포함한다.
- [0042] 본 발명의 보다 다른 바람직한 구현예에 따르면, 예칭 과정(S204)은 온도는 20-25℃에서 1-5분 동안 실시하고, 보다 더 바람직하게는 온도 20-25℃에서 1-3분 동안 실시한다.
- [0043] 센시타이징 과정(S206)은 예칭 과정(S204)의 결과물인 탄소 섬유를 PdCl<sub>2</sub> 수용액에 통과시켜 센시타이징(sensitizing)하는 것이다.
- [0044] 센시타이징 과정(S206)은 표면 개질된 탄소 섬유의 표면에 금속 이온이 흡착되도록 하기 위함이다.
- [0045] 보다 바람직하게는 PdCl<sub>2</sub> 수용액의 농도는 10-30%이고, 보다 더 바람직하게는 15-25%이다.
- [0046] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 상기 센시타이징 과정(S206)은 온도 20-40℃에서 1-5분 동안 실시하고, 보다 더바람직하게는 온도 25-35℃에서 1-3분 동안 실시한다.
- [0047] 활성화(activating) 과정(S208)은 예칭 과정(S204)의 결과물인 탄소 섬유 표면을 음전하화하는 것이다. 활성화 과정(S208)은 도 1을 참조하여 설명한 바의 활성화 과정(S102)와 같다.
- [0048] 도 3은 탄소 섬유 표면에 인가된 음전하의 크기에 따른 금속 도금된 탄소 섬유의 표면을 보이는 사진이다.
- [0049] 도 3을 참조하면 음전하의 크기에 따라 금속 도금된 탄소 섬유의 표면 이미지가 서로 다른 것을 알 수 있다.
- [0050] 한편, 도 3을 참조하면, 음전하의 크기가 -122.3 mV일 때 금속 도금된 탄소 섬유의 표면 상태가 가장 양호한 것을 알 수 있다.
- [0051] (a) 내지 (h)의 8개의 실시예 중에 (b)실시예인 -122.3 mV에서 가장 도금이 잘 되는 실시예이다.
- [0052] 다른 실시예에서는 표면전위의 이미지가 양전위를 나타내는데 반하여 오직 (b)실시예에서 표면전위가 음전위를 나타내는 것이다.

- [0053] 금속도금시에 가장 좋은 실시예에서는 언제나 표면전위가 음전위인 경우이다.
- [0054] 무전해 도금 과정(S210)은 탄소 함유에 금속을 무전해 도금시키는 것이다.
- [0055] 일 구현예로서, 탄소 함유에 구리를 도금시키는 경우에는 무전해 도금액은 순수(pure water), 구리 금속염, 착화제, 환원제, 안정제 및 pH 조절제를 포함한다.
- [0056] 무전해 도금액에 포함되는 구리 금속염은 탄소 함유에 도전성을 부여하기위한 구리 이온을 공급하며, 환원제는 포르말린을 이용하였으며, 착화제로 EDTA, 안정제로 TEA(트리에탄올아민) 및 2,2'-비피리딘(bipyridine), 그리고 pH 조절제로는 농도 25%의 NaOH를 이용하였다.
- [0057] 전해 도금 과정(S212)은 구리를 무전해 도금 과정으로 탄소 함유에 도금을 시킨 다음, 전해 도금 과정으로 니켈을 연속적으로 도금시키는 것이다.
- [0058] 무전해 도금 과정(S210)을 실시한 다음 니켈 전해 도금 과정을 실시함으로써 탄소 함유의 전기전도도를 개선시킬 수 있다.
- [0059] 전해 도금 과정(S212)을 실시하기 위한 전해 도금액은 니켈 금속염으로  $Ni(NH_2SO_3)_2$  및  $NiCl_2$ 을, pH 완충제로  $H_3BO_3$  를 이용한다.
- [0060] 무전해 도금 후 구리 또는 니켈의 공극을 빠른 시간에 Ni 전해 도금을 실시하여 메꾸는 방식으로 전기 전도도가 개선된다.
- [0061] 도 4는 도금 속도에 따른 도금 두께를 조사한 결과를 보인다.
- [0062] 탄소함유에 도금은 무전해 구리 도금과 전해 니켈 도금의 이중 도금층을 갖는 형태로 진행하였다.
- [0063] 효성의 H2550 Grade의 12K 탄소함유를 사용하여 도금하였으며, 탈지 55℃, 촉매 30℃, 활성화 55℃, 무전해구리 39℃, 전해니켈 55℃, 사이징 25℃, 건조 150℃의 도금 조건에서 라인속도를 0.65m/min에서 0.95m/min까지 단계적으로 0.10m/min씩 증가시키며 도금을 수행하였다.
- [0064] 또한 각 조건하에서 도금된 탄소 함유를 절단하여 절단면을 SEM으로 관찰하고 금속과 탄소함유의 contrast의 차이를 활용하여 금속 박막의 두께 및 균일도를 관찰하였다.
- [0065] 도 4를 참조하면, 도금속도 증가에 따라 도금두께가 얇아지는 경향을 보였으며, 도금 속도가 느린 0.65m/min의 조건에서 도금 두께에 대한 편차가 가장 큰 것을 알 수 있다.
- [0066] 도금 속도에 따른 도금 탄소함유에 도금층의 두께를 고려하였을 때 0.75m/min의 속도에서 균일성 있는 품질의 탄소 함유를 확보할 수 있음을 알 수 있다.
- [0067] 사이징 과정(S214)은 수용성 우레탄 혹은 에폭시 3wt.%의 사이징제를 이용하여 함유의 집속성을 높여주는 것이다.
- [0068] 0.5mm의 분말 상의 탄소 함유를 제조하기 위해서는 집속성 향상 외에도 도금층의 박리를 방지하고 Chopping 후의 분산에 대한 문제에 대해서도 해결할 수 있는 사이징 과정이 필요하다.
- [0069] 금속 도금 탄소 함유 Chopping 공정의 최적화를 위해 PVA, 에폭시, 우레탄 사이징제를 각각 1, 3, 5 wt.%의 농도로 조절하여 상온에서 사이징 처리를 하였다.
- [0070] 사이징 처리 후 세정한다.(S216)
- [0071] 건조 과정(S218)은 세정 과정(S216)의 결과물인 탄소 함유를 150℃의 건조로에서 건조하는 것이다.
- [0072] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0073] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

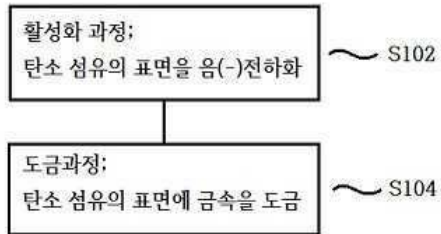
**부호의 설명**

[0074] S102...활성화 과정

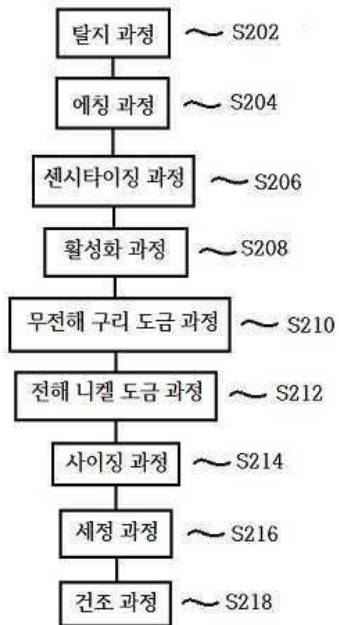
S104...도금 과정

도면

도면1

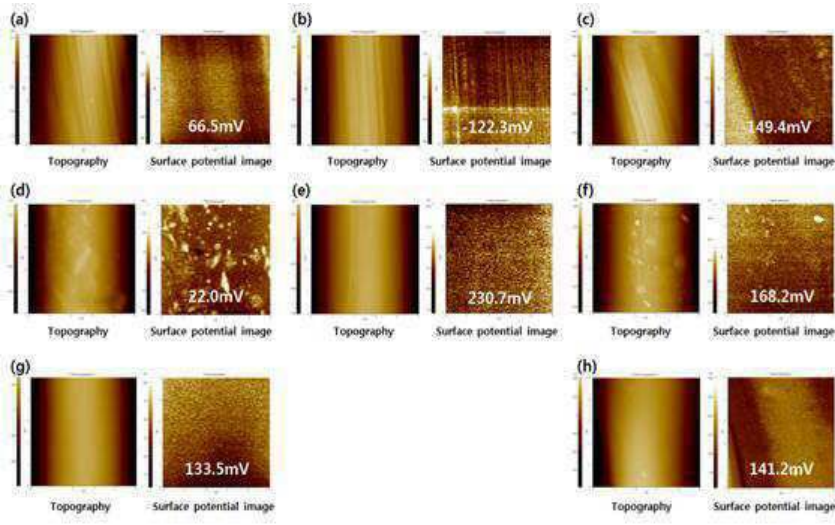


도면2





도면3



도면4

도금 속도	0.65 m/min	0.75 m/min	0.85 m/min	0.95 m/min
도금 두께	0.27 ~ 0.34 $\mu\text{m}$	0.22 ~ 0.26 $\mu\text{m}$	0.19 ~ 0.25 $\mu\text{m}$	0.14 ~ 0.19 $\mu\text{m}$
SEM 사진				