

액상-환원법으로 초미세 Cu 분말 제조 시 반응 조건의 영향

박영민 · 진형호 · 김상렬 · 박홍채 · 윤석영[†]
부산대학교 재료공학부

The Influence of Reaction Conditions on the Preparation of Ultra Fine Cu Powders with Wet-reduction Process

Young Min Park, Hyeong Ho Jin, Sang Ryeol Kim, Hong Chae Park and Seog Young Yoon[†]
School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(2004년 8월 9일 받음, 2004년 10월 29일 최종수정본 받음)

Abstract Ultra-fine Copper particles for a conductive paste in electric-electronic field were prepared using wet-reduction process with hydrazine hydrate ($N_2H_4 \cdot H_2O$) as a reductor. The effect of reaction conditions such as the amount of dispersion ($Na_4O_7P_2 \cdot 10H_2O$) and reductor ($N_2H_4 \cdot H_2O$) on the particle size and shape for the prepared Cu powders was investigated. The quantity of dispersion and reductor varied from 0 to 0.0025 M and from 5 to 40 ml at a reaction temperature of 70°C, respectively. The particle size, shape, and structure for the obtained Cu particles were characterized by means of XRD, SEM, TEM, EDS and TGA. The aggregation of Cu particles was reduced with relatively increasing of the amount of dispersion at fixed other reaction conditions. The smaller Cu particle with size of approximately 300nm was obtained from 0.032 M $CuSO_4$ with adding of 0.0025 M $Na_4O_7P_2 \cdot 10H_2O$ and 40 ml $N_2H_4 \cdot H_2O$ at a reaction temperature of 70°C.

Key words Cu powder, ultra-fine particle, copper sulfate, wet-reduction process, hydrazine hydrate.

1. 서 론

현재 전기전자부품에 많이 사용되고 있는 금속 단분산 미립자중 Cu 미립자는 적층 콘덴서, 후막 IC 콘덴서, 저온소성 다층기판, AlN 기판, 페라이트등 전자 부품의 전극소재 및 전자파 차폐제로 이용되고 있으며, 최근 전자 부품의 제조 원가를 낮추기 위한 귀금속 페이스트의 대체 재료로 많은 관심이 집중되고 있다.^{1,2)}

Cu 미립자를 사용하기 이전에는 전극재료용 도전성 페이스트로 Ag 또는 Ag-Pd계 페이스트를 가장 많이 사용하여 왔다. 그러나 Ag 페이스트는 이온 migration 현상 때문에 회로의 폭 및 간격이 10 μm 이하인 극세선 회로의 제조에 한계를 보이고, Ag-Pd계 페이스트는 Pd의 산화에 의해 회로기판과의 접착성 및 전도율이 저하되어 인쇄회로의 신뢰성을 저하시키며 고가라는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 대체 재료로 Cu가 등장하였다. Cu paste의 장점은 우수한 도전성을 갖고 있어 높은 신뢰성을 확보하고, 이온 migration의 우려가 없고, 도체의 간격이 좁고 극 미세선인 회로의 설계가 가능하고, 기판과의 젖음성 및 접착성이 우수하며, 열전도도 우수하여 방열효과가 크고, 경제성이 높다는 장

점을 갖고 있다.²⁾

MLCC 외부 전극용 Cu 미립자의 크기는 대체적으로 0.3~10 μm 정도의 입도 분포를 가지는 구형의 입자들이 사용되어진다. Cu 미립자를 제조하는 일반적인 방법으로는 여러 가지가 알려져 있으나^{2,5)} 입자가 균일하고 구형이면서 입도 분포가 좁은 미립자를 제조하기 위해서는 많은 문제점이 나타난다. 최근에는 MLCC용으로 사용하기 위한 Cu 미립자의 제조에 전기 폭발법³⁾과 액상 환원법²⁾이 널리 적용되고 있다. 이 중에서 액상 환원법은 응집력에 의한 입자의 크기 및 형태 제어가 쉽지 않으나, 대량생산이 가능하며, 비교적 입도분포가 좁은 미립자를 제조하기가 용이하다고 알려져 있다.

본 연구에서는 비교적 단분산 미립자 합성에 많이 이용되는 액상환원법으로 전도성 페이스트용 Cu 미립자를 합성하였다. 합성시 입자간 응집을 보완하기 위하여 두 종류의 용매⁶⁾ (증류수와 증류수에 에탄올을 첨가)를 사용 서로 비교하였으며, 또한, 환원제와 분산제의 첨가량을 달리하여 합성된 미분말의 입자크기, 분포, 및 형상에 대하여 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Cu의 원료물질로는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

[†]E-Mail : syy3@pusan.ac.kr

(SIGMA-ALDRICH, Inc. 98+%), 환원제로는 Hydrazine Hydrate($N_2H_4 \cdot H_2O$, Junsei Chemical Co., Ltd. 80%), 분산제로는 $Na_4O_7P_2 \cdot 10H_2O$ (SIGMA-ALDRICH, Inc., 99%)를 사용하였다. 또한 착염형성제로는 NH_4OH (Junsei Chemical Co., Ltd., 28%)를 사용하였다. 황산동 수용액($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 0.032 M을 탈 이온 증류수와 탈 이온 증류수에 에탄올이 첨가 된 용매로 구분하여 어떠한 특성이 나타나는지 비교 실험하였다. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를 각각의 용매가 들어있는 3구 플라스크에 넣고 완전히 녹인 후, 분산제의 영향을 알아보기 위하여 $Na_4O_7P_2 \cdot 10H_2O$ 을 0, 0.0015, 0.0025 M의 조건으로 황산동 수용액이 녹아있는 3구 플라스크에 각각 첨가하여 교반하였다. 그 후 착염형성제인 NH_4OH 를 50 ml로 전 조건에 고정하여 첨가하였고, 환원제의 영향을 알아보기 위하여 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 는 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ml로 양으로 증가시키면서 변화시켰고, 에탄올의 증발에 의한 pH의 변화가 적은 비교적 저온인 70°C에서 합성한 후 얻어진 분말의 입자 크기 및 형상의 변화를 관찰하였다. 장치로는 항온수조에 응축기를 설치하여 온도를 일정하게 유지하면서 교반기 속도 300 rpm으로 반응을 실행하였고, 2시간동안 각각의 조건으로 반응시켰다. 반응물은 탈 이온 증류수에 3회 수세 하였고, 잔류수분은 에탄올로 1회 세척 후 진공 건조시켰으며, 최종산물을 상온의 온도에서 진공 데시케이트에 보관하였다.

합성된 분말의 결정상은 XRD (Rigaku, D/max-IIA, Japan)를 사용하여 분석하였으며, SEM (HITACHI S-4200, Japan)과 TEM (Jeol Coporation, Jem2010, U.S.A)을 이용하여 합성분말의 입자크기 및 형상을 관찰하였다. 합성물의 정량분석을 위하여 EDS (HITACHI S-4200, Hitachi)를 사용하여 순수 Cu와 그 외의 불순물의 존재에 대하여 조사하였다. 그리고 TGA (TA Instruments, Q50, U.S.A)를 사용하여 온도 상승에 따른 Cu 미분체의 중량변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 변화

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 수용액에 환원제의, $N_2H_4 \cdot H_2O$, 환원반응에 의한 Cu 분말의 합성시 pH가 중요한 인자로 작용한다고 보고된 바, 본 실험에서도 분말 합성에 앞서 환원제인 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 를 3 ml부터 40 ml까지 변화시켜 첨가하였을 때 pH가 어떻게 변하는지에 대하여 조사하였다. 실험 시 용매로는 증류수만을 넣었을 때와 증류수에 에탄올을 첨가하였을 때를 구분하여서 행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 최초, 증류수가 들어있는 플라스크에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 만을 넣고 교반기를 사용하여 완전히 녹인 후, pH를 측정 한 결과 값이 3.976이었다. 산성인

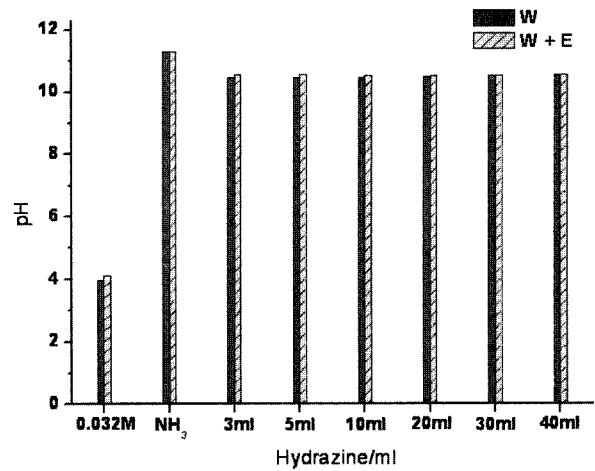


Fig. 1. Change of pH of $CuSO_4$ solution corresponding to the addition amount of hydrazine in NH_4OH of 50 ml. *0.032 M = $CuSO_4$ solution, NH_3 = after addition NH_4OH of 50 ml.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 가 용용됨으로써 pH값이 감소된 것으로 여겨진다. 에탄올이 첨가된 용매에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를 첨가하였을 때는 증류수에서 반응시킨 것 보다 조금 높은 4.108이었다. 이는 약 염기인 CH_3CH_2OH 의 첨가로 인하여 pH가 약간 높아진 것으로 여겨진다. 용매를 달리하여 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 가 각각 첨가 되어있는 두 개의 3구 플라스크에 분산제의 양을 0.0015 M을 똑같이 첨가하여 계속 교반하면서 NH_4OH 를 50 ml 첨가하여 5분 교반시킨 후 pH를 측정한 결과, 증류수만 들어있는 3구 플라스크의 pH는 11.29가 나왔고, 에탄올이 첨가된 경우 이보다 조금 높은 11.32였다. 여기에 각각 순차적으로 환원제인 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 를 3~40 ml까지 첨가하여 각각의 pH 값을 조사하였다. 환원제가 첨가되기 시작하면서 pH가 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 환원제가 첨가됨에 따라 황산동 수용액과 NH_4OH 의 반응 후 생성되어 있던 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 가 첨가된 환원제와의 환원반응으로 Cu와 $(NH_4)_2SO_4$ 를 생성시킴에 따라 pH가 낮아진 것으로 여겨진다. 이 후 환원제의 양이 증가함에 따라 pH의 변화가 거의 나타나지 않았다.

3.2. Cu 분말의 합성

황산동 용액에 NH_4OH 용액을 첨가하여 pH를 11이상으로 유지한 채 환원제의 첨가량을 변화시켜 Cu 분말 합성을 시도하였다. 우선적으로, 합성된 분말의 결정상을 분석한 결과 얻어진 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 본 합성 실험을 통하여 얻은 분말과 현재 MLCC 외부전극용으로 사용되고 있는 상용의 Cu 분말의 pattern과 동일함을 알 수 있다. 또한, 본 실험에서 환원제의 첨가량에 따른 모든 조건에서 Cu 분말의 XRD pattern의 변화는 강도값의 다소 차이

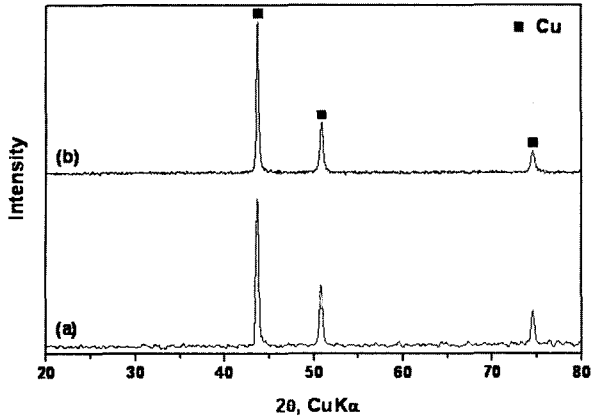


Fig. 2. XRD patterns of (a) commercial Cu powder and (b) Cu powder synthesized by wet-reduction process.

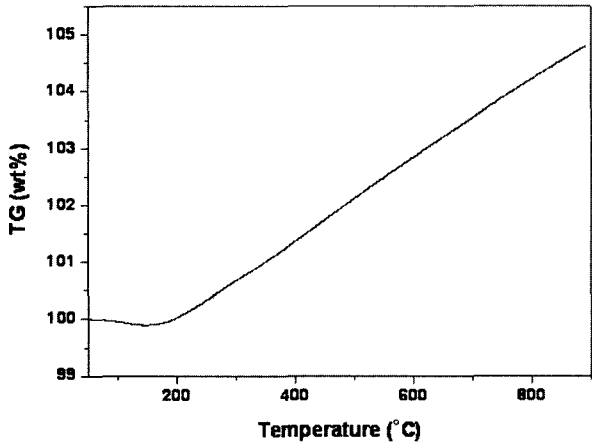


Fig. 3. TGA curve for the synthesized Cu powder.

를 제외하고는 전 과정에서 상용의 Cu 분말과 같은 pattern을 나타내었다. 한편, 표면에 산소와의 결합에 의한 산화층의 존재 여부를 증명하기 위하여 EDS 분석을 하였는데, 이 결과에서도 100% Cu만이 존재하였고, 산화층은 관찰되지 않았다. 합성된 분말의 열적 변화를 파악하기 위하여 열중량 (TGA) 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서 900°C까지 10°C/min 속도로 승온하면서 측정한 결과, 상온에서 150°C까지는 약간의 하향 곡선이 나타나는데, 이것은 Cu 분말의 불완전한 건조로 인해 흡착된 수분의 증발로 여겨지며, 150°C 이상부터 900°C까지는 거의 일정한 비율로 상향곡선을 나타내고 있다. 이 현상은 Cu 미립자의 산화로 인하여 900°C까지 약 5% 정도의 중량증가가 일어난 것으로 여겨진다.

Fig. 4의 SEM 사진은 환원제의 첨가량을 달리하여 합성된 Cu 분말의 입자형상 및 크기를 관찰한 결과를 나타내고 있다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼, 분산제를 전혀 넣지 않고 환원제만 넣은 경우 환원제의 첨가량에 관계없이 입자가 심하게 응집되어 있는 것을 볼 수 있

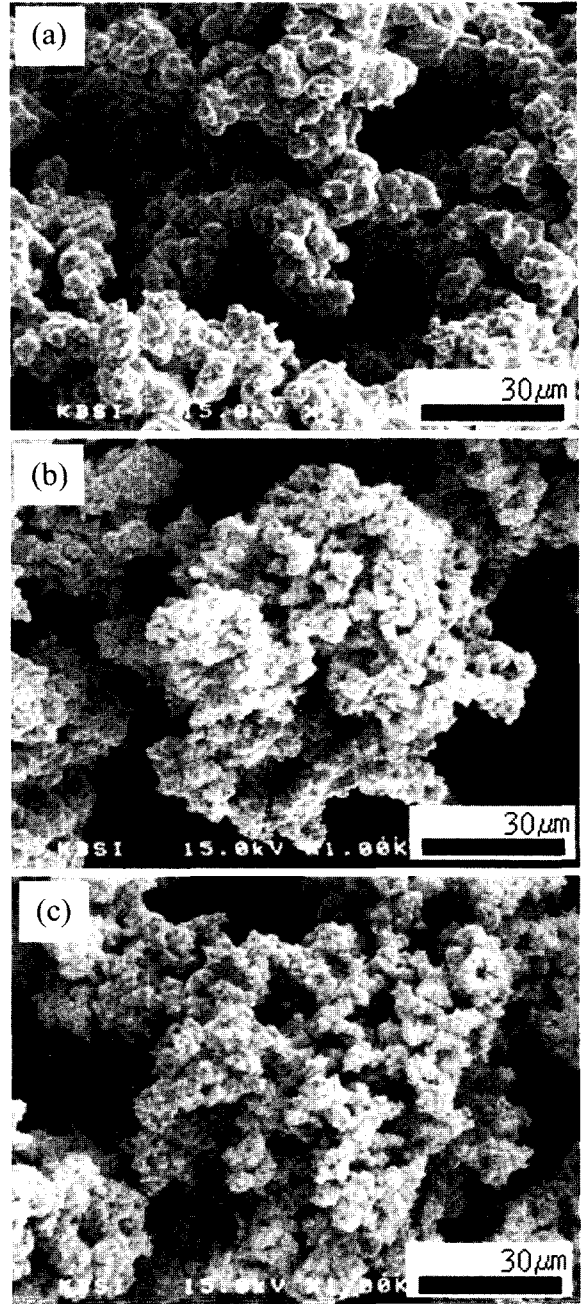


Fig. 4. SEM photographs of products added from 0.032 M CuSO₄ with 0M Na₄O₇P₂·10H₂O corresponding to the addition amount of hydrazine in ethanol added solution (a) 5 ml (b) 20 ml (c) 40 ml.

다. 그러나 심하게 응집되어 있는 형상에서 생성된 입자의 크기를 구별할 수는 없지만, 환원제의 첨가량이 증가할수록 생성된 1차 입자 자체 크기는 변화가 있을 것으로 추정되며 - 환원제 양의 증가가 핵생성 속도를 증가시켜 과량의 핵이 생성되어 1차 입자의 크기를 작게 하는 효과- 이는 Fig. 5의 분산제를 첨가한 실험에서 확인 할 수 있었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼, 일정

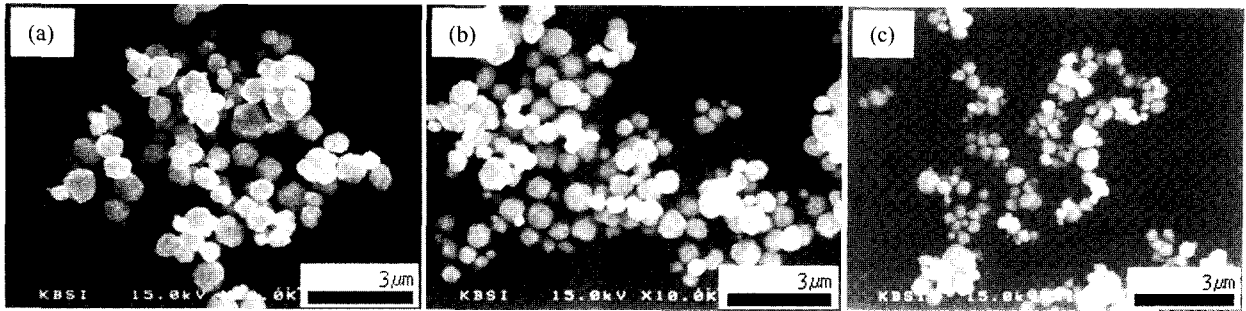


Fig. 5. SEM photographs of products obtained from 0.032M CuSO₄ with 0.0015 M Na₄O₇P₂ · 10H₂O corresponding to the addition amount of hydrazine (a) 5 ml (b) 20 ml and (c) 40 ml in ethanol added solution.

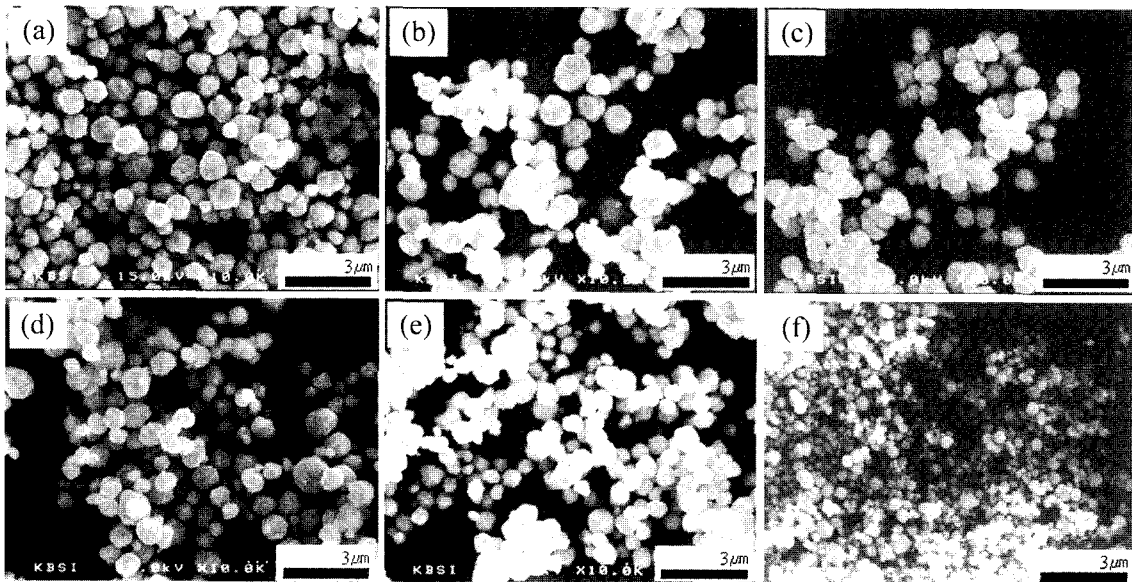


Fig. 6. SEM photographs of products added from 0.032M CuSO₄ with 0.0025 M Na₄O₇P₂ · 10H₂O corresponding to the addition amount of hydrazine (a) 5 ml (c) 20 ml (e) 40 in distilled water and (b) 5 ml (d) 20 ml (f) 40 ml in ethanol added solution.

량의 분산제를 넣은 상태에서 환원제의 첨가량을 변화시켰을 경우 환원제의 양이 증가함에 따라 형성된 Cu 입자의 크기가 작아졌음을 알 수 있다. 이는 분산제의 존재가 환원제에 의해서 생성된 Cu 일차입자의 표면에너지를 변화시켜 용액내의 작은 입자들간 입자 반발력을 갖게 함으로 서로 응집하려는 경향을 억제하였기 때문인 것으로 여겨진다.

합성시 용매의 영향을 알아보기 위하여 증류수와 증류수에 에탄올을 첨가한 두 종류의 용매를 사용하여 분말을 합성한 후 얻어진 입자의 형상을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 (a), (c), (e)는 증류수만을 사용하여 반응시켜 얻은 Cu 분말의 입자 형상을 나타내고, (b), (d), (f)는 증류수에 에탄올이 첨가된 유기용매에서 반응시켜 합성된 입자의 형상을 나타내고 있다. 환원제의 양이 5 ml 첨가된 Fig. 6의 (a)와 (b)는 겉으로 보기에 유사한

입자 크기와 형태를 보이고 있다. 평균 입자 크기를 측정한 결과 (a)는 0.65 μm, (b)는 0.6 μm이었으며, 환원제의 양이 20 ml 첨가된 (c)와 (d)는 각각 평균입경이 0.62 μm와 0.57 μm이었다. 환원제의 양이 40 ml 첨가된 (e)와 (f)는 각각 0.43 μm와 0.34 μm이었다. 위 결과에서 알 수 있듯이, 에탄올이 첨가된 용매에서 합성된 반응물의 입자 크기가 비교적 작게 나타났다. 이 현상은 용매의 유전상수 제어를 통하여 콜로이드 용액의 안정성을 변화시키고 이를 제어함으로 1차 입자의 크기 및 형상을 제어 가능하다는 Messing⁷⁾ 등의 보고를 토대로 볼 때, 에탄올-증류수 혼합용매는 증류수만의 용매에 비하여 비교적 낮은 유전상수를 가지며, 이로 인해 입자의 제타 전위를 높이기 때문에 생성된 1차 미세 입자들이 서로 결합하여 입자가 성장되는 것을 억제하였기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 6의 (b), (d)와 (f)를 비교하여 보면,

일정량의 분산제를 첨가 한 상태에서 환원제의 첨가량을 변화시켰을 때 적정량까지는 [Fig. 6 (b)와 (d)] 입자의 크기가 $0.6 \mu\text{m}$ 에서 $0.57 \mu\text{m}$ 로 크게 변화하지 않았으나, 40 ml의 비교적 과량의 환원제를 첨가한 경우 [Fig. 6(f)] 입자의 크기가 $0.34 \mu\text{m}$ 로 크게 감소하였음을 볼 수 있다. 이는 앞서 서술한 환원제 양의 증가가 핵생성 속도를 증가시켜 과량의 핵이 생성되어 1차 입자의 크기를 작게 하는 효과를 얻기 위해서는 본 실험의 조건에서는 40 ml 정도의 환원제가 첨가되어야 한다는 필요성을 유추해 낼 수 있는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 5와 Fig. 6 (b), (d), (f)를 비교하여 보면, 환원제가 40 ml 이하 첨가된 경우 분산제의 첨가량에 따른 입자의 크기가 별로 변화하지 않았으나, 환원제가 40 ml 정도 첨가되고 분산제의 첨가량이 증가하였을 경우 얻어진 Cu 분말 입자의 크기가 작아졌음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 수용액 상태에서 분산제와 환원제를 사용하여 입자를 형성시킬 경우 적정량의 분산제와 환원제가 첨가되었을 때 1차 입자가 형성되는 핵생성속도를 극대화하고 입자성장을 억제시키는 효과를 동시에 얻을 수 있는 최적의 조건을 얻을 수 있다는 다른 연구자들의 결과와도 일치한다. 이에 본 실험에서의 최적의 조건은 분산제를 0.0025 M 첨가된 상태에서 환원제를 40 ml 첨가하였을 때 비교적 입자 크기가 작은 Cu 분말을 얻을 수 있었으며, 이때 얻어진 분말을 TEM을 통하여 관찰한 결과 (Fig. 7), 입자의 크기가 대략 300 nm 정도이었다. 하지만, 이때 얻어진 분말의 형상이 완전 구형이 아닌 모서리를 일부 가진 형상을 띄고 있음을 볼 수 있다. 이는 분산제에 의한 입자의 표면전위, 용매 종류에 따른 유전상수의 변화, 입자의 제타 전위의 변화에 의해서 환원제의 환원반

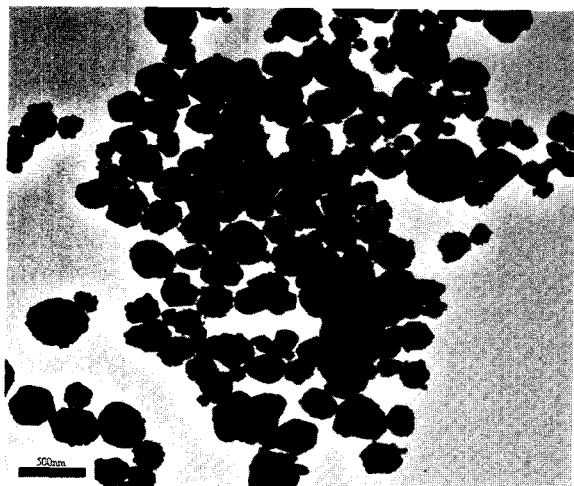


Fig. 7. TEM photographs of products obtained from 0.032 M CuSO_4 with 0.0025M $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ corresponding to the addition amount of hydrazine of 40 ml in ethanol added solution.

응을 통하여 형성된 일차 입자사이의 상호 작용력이 변화됨에 따라 반응물의 형성에 영향을 미친 것으로 사료되며, 완전 구상의 Cu 분말 입자를 얻기 위해서는 보다 철저한 분산제와 환원제의 상호작용에 대하여 규명이 요구되는 바이다.

4. 결 론

증류수와 에탄올이 첨가된 유기용매를 사용하여 분산제와 환원제의 양을 변화시켜 습식-환원법으로 Cu 분말을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 황산동용액에 환원제 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 첨가한 습식-환원법으로 Cu 분말을 얻을 수 있었으나, 분산제 ($\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)가 첨가되지 않은 경우 합성된 Cu 분말이 크게 응집된 형상을 띄었다. 한편, 분산제를 일정량 첨가한 경우, 얻어진 Cu 분말들이 비교적 분산이 잘 이루어져 응집된 형상이 나타나지 않았으며, 환원제의 양이 증가함에 따라 얻어진 Cu 분말의 입자 크기가 작아짐을 볼 수 있었다.

2. 증류수에 에탄올이 첨가된 용매에서 에탄올이 첨가되지 않은 용매보다는 비교적 입자 크기가 작은 Cu 분말을 얻을 수 있었으며, 이는 용매의 유전상수 변화를 통한 1차입자간의 반발력이 증대되어 입자 성장이 억제되었기 때문인 것으로 여겨진다.

3. 반응온도 70°C 에서, 분산제가 0.0025M와 환원제가 40 ml 첨가된 경우 비교적 작은 (대략 300 nm) 입자 크기를 갖는 Cu 분말을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 산업기술재단이 지원하는 2004년도 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. V. Privman, D. V. Goia, J. S. Park and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 36-45 (1999).
2. Y. T. Yu and Y. Y. Choi, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(8), 524 (2003).
3. D. Y. Maeng, C. K. Rhee, N. H. Lee, J. H. Park, W. W. Kim and E. G. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(12), 941 (2002).
4. R. A. Crane, L. C. Chao and R. P. Andres, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, **368**, 127-131 (1995).
5. S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 269-271 (1997).
6. K. H. Kim, Y. B. Lee, E. Y. Choi, H. C. Park, S. S. Park, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 420-424 (2004).
7. M. Li and G. L. Messing, in *Ceramic powder Science III*, Am. Ceram. Soc., West., 129 (1990).