

염화동 수용액으로부터 Cu 미립자의 합성

윤지희 · 권현우 · 유연태[†] · 김병규* · 김광수**

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구센터

*한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

**순천향대학교 신소재공학과

Synthesis of Uniform Cu Particles from Copper Chloride Solution

Ji-hee Yoon, Hyun-Woo Kwon, Yeon-tae Yu[†], Byoung-Gyu Kim* and Gwang-soo Kim**

Research Center for Advanced Materials Development, Division of Advanced Materials Engineering,
College of Engineering, Chonbuk National Univ., Jeonju, 561-756

*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350

**Department of Material Engineering, SoonChunHyang Univ., Asan, 336-745

(2005년 3월 22일 받음, 2005년 4월 15일 최종수정본 받음)

Abstract In order to prepare the uniform copper particles from copper chloride solution, the reduction behavior of copper particles from copper chloride and the effects of reduction agent and dispersing agent was investigated. In the case that 2.56 M of $C_6H_8O_6$ was used as a reduction agent, the highly dispersed Cu particles with sharp size distribution were generated from 0.96M of copper chloride solution, and the size of Cu particles was 6~10 μm . To form $Cu(NH_3)_4Cl_2$ complex solution, NH_4OH was added in the copper chloride solution before the reductive reaction of Cu ion. The generated Cu particles have a two kind of shape, spherical and rod-like. In the case that $N_2H_4 \cdot H_2O$ was used as a reduction agent, the very fine spherical Cu particles with the size of 0.2~0.5 μm was obtained. Arabic gum as a dispersing agent was more effective than $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$.

Key words Cu particles, copper chloride, reduction, $C_6H_8O_6$, $N_2H_4 \cdot H_2O$

1. 서 론

Cu 미립자는 적층 콘덴서, 후막 IC 콘덴서, 저온소성 다층기판, AIN 기판, 페라이트, 등 전자 부품의 전극소재 및 전자파 차폐재로 사용되고 있으며, 최근 전자 부품의 제조 원가를 낮추기 위한 귀금속 페이스트의 대체 재료로 많은 관심이 집중되고 있다. 도전성 페이스트는 도전성 금속 분말과 유기 바인더로 구성되어 있으며, 이중 금속분말이 70~80 wt%를 차지하고 있어 도전성 페이스트의 전기적 특성을 결정짓는 매우 중요한 구성요소이다. Cu 미립자는 우수한 도전성을 갖고 있으며, 이온 migration의 우려가 없고, 기판과의 젖음성 및 접착성이 우수하며, 열전도도 우수하여 방열효과가 크고, 경제성이 높다고 하는 장점을 갖고 있어 최근 귀금속 재료의 대체 재료로 기대되고 있다. 적층 콘덴서, 후막 IC 콘덴서 및 저온소성 다층기판과 같은 정밀 전자부품의 전극소재에 요구되는 Cu 미립자는 일반적으로 크기가 0.5~

10 μm 범위이고, 구상이며 입도분포가 매우 좁고 균일해야 한다.

Cu 미립자의 공업적 제조 방법으로는 액상환원법, 가스분무법, 전해법, 기계적 분쇄법 등이 알려져 있다.¹⁻⁶⁾ 특히, 액상 환원법은 미립자의 입경 제어가 용이하고 입도 분포가 매우 좁은 미립자의 제조가 가능하다. 본 연구자는 $CuSO_4$ 수용액으로부터 액상환원법을 이용하여 평균 입경이 0.8 μm 인 Cu 미립자를 합성하고, 반응 메커니즘에 대하여 보고한 바 있다.⁷⁾ 금속 미립자의 액상환원반응에 있어서 출발물질이 최종 생성되는 금속 미립자의 입경 및 형상에 미치는 영향은 크다고 할 수 있다.

본 연구에서는 $CuCl_2$ 수용액으로부터 Cu 미립자를 합성하였고, Cu 미립자의 형성 메커니즘의 규명과 동시에 Cu 미립자의 입경 및 형상에 미치는 실험적 인자를 조사하였다. 특히 본 실험에서는 Cu 미립자의 입경 및 분산상태에 미치는 환원제, 착화제 및 분산제의 영향에 대하여 면밀히 조사하였다. 환원제로는 금속이온의 환원력이 서로 다른 $C_6H_8O_6$ 와 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 를 사용하였다.

[†]E-Mail : yeontae@chonbuk.ac.kr

2. 실험 방법

출발물질로서 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co., 98%)를 사용하였고, 환원제로는 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Aldrich Chemical Co., 98%), hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co., 80%)을 사용하였다. 또한 첨가제로는 NH_4OH (Aldrich Chemical Co., 28% NH_3), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co., 99%)와 arabic gum (Kojundo Chemical Co., 99%)가 사용되었다. 여기에서, NH_4OH 는 반응용액 중 Cu 이온의 착염 형성제로 사용되었고, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 와 arabic gum은 분산제로 사용되었다.

$\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 로부터 0.96 M의 CuCl_2 수용액을 제조하여 stock solution으로 사용하였다. 이 CuCl_2 수용액을 교반하면서 착염 형성제인 NH_4OH 를 첨가하고, 필요에 따라 소정량의 분산제를 첨가하였다. 금속염 수용액으로부터 금속이온의 환원반응에 있어서 환원제의 환원력은 석출되는 금속 미립자의 형태와 입경에 크게 영향을 미친다. 본 연구에서는 Cu 미립자의 입경 및 형상에 미치는 환원제의 영향을 조사하기 위하여, 환원력이 비교적 적은 환원제인 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 과 환원력이 큰 환원제인 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. CuCl_2 수용액으로부터 Cu 미립자의 환원석출 반응온도는 80°C 로 하였고, 이때 환원제는 승온을 시작하기 전에 CuCl_2 수용액에 첨가하였으며, 그 후 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온율로 80°C 로 가열하여 2시간 동안 유지하였다. CuCl_2 수용액의 가열을 위해서는 맨틀을 사용하였고, 가열시 수증기의 증발을 방지하기 위하여 반응기 위에 응축기를 설치하였다. CuCl_2 수용액의 균일 환원반응을 유도하기 위하여 교반기를 이용하여 반응용액을 200 rpm으로 교반하였다. 얻어진 Cu 분말은 여과하여 초순수로 3회 세척하였고 최종적으로 수분의 제거를 위하여 에탄올로 1회 세척한 후 진공 건조하였다. 건조된 시료는 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 충전하여 시료 병에 보관하였다.

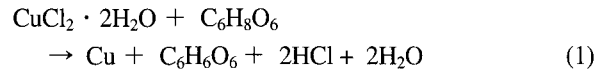
합성된 Cu 분말은 형상 및 입경 분석을 위하여 SEM (Jeol Co., JSM 5410)을 행하였고, SEM 사진으로부터 평균입경을 구하였다. 합성된 Cu 분말의 입도분포 측정에는 레이저 회절 방식의 입도분석기 (Malvern Instrument Co., Mastersizer)가 사용되었고, 이 측정에서 얻어지는 평균입경 $d(0.5)$ 의 값은 SEM의 평균입경 값과 비교되었다. 합성분말의 결정구조 및 정성분석은 $\text{CuK}\alpha$ 를 선원으로 사용한 분말 X선 회절 분석 장치 (RIGAKU Co., RTP 300RC)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 에 의한 Cu 미립자 합성

1) CuCl_2 의 환원반응

CuCl_2 수용액으로부터 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 에 의한 Cu 이온의 환원석출 반응은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.



위 반응의 진행 여부를 확인하기 위하여, 0.96 M의 CuCl_2 수용액을 Cu 이온의 stock solution으로 사용하여 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 에 의한 Cu의 환원석출을 시도하였다. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 의 첨가량은 0.96 M에서 2.56 M까지 변화시켰고 반응온도는 80°C 로 고정하여 실험하였다. 0.96 M의 CuCl_2 수용액으로부터 Cu 이온을 환원 석출시키기 위한 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 의 화학양론적 첨가량은 0.96 M이지만, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 의 첨가량을 2.56 M까지 늘려도 Cu의 석출현상은 일어나지 않았고, 반응생성물을 XRD 분석한 결과 CuCl 결정이었다. Fig. 1은 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0.96 M을 첨가하여 얻은 CuCl 결정의 SEM 사진을 보여주고 있다. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 의 화학양론적 양의 첨가에도 불구하고 Cu 이온이 환원되지 않는 이유는, 0.96 M CuCl_2 수용액의 pH가 약 2.8이고 2.56 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 수용액의 pH가 약 1.54로 두 용액 모두 강산성을 나타내어 Cu의 환원 반응이 진행되지 않는 것으로 판단된다. Goia 등⁸⁾은 HAuCl_4 수용액으로부터 금 미립자 제조에 관한 연구에서 환원반응 전 수용액의 pH가 환원 석출되는 금 미립자의 형성 및 입경에 직접적인 영향을 준다고 지적하였고, 그 이유를 NaOH의 첨가에 따른 금 수산화물의 구조 및 환원력 변화로 설명하고 있다. 본 연구에서는 CuCl_2 수용액의 pH를 상승시키고 염화암모늄 착염을 형성시킬 목적으로 NH_4OH 의 첨가를 시도하였다.

2) NH_4OH 의 첨가영향

위의 실험에서 화학양론적 첨가량 이상의 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 를 첨가하여도 0.96 M CuCl_2 수용액으로부터 Cu 이온의 환원석출 반응이 진행되지 않았다. 이러한 문제점을 해결하고자 본 실험에서는 CuCl_2 수용액에 NH_4OH 를 0.64 M

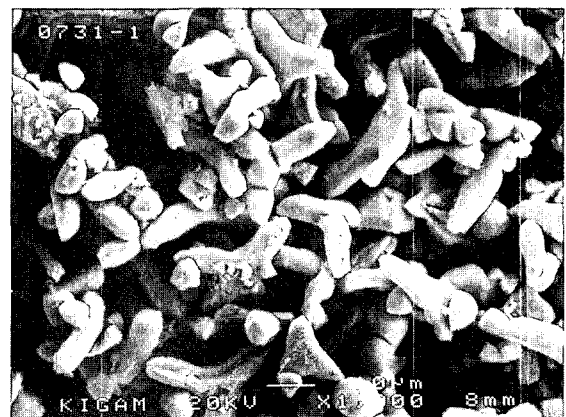


Fig. 1. SEM photograph of product obtained from CuCl_2 solution with $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ as a reduction agent. (CuCl_2 0.96 M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 2.56 M)

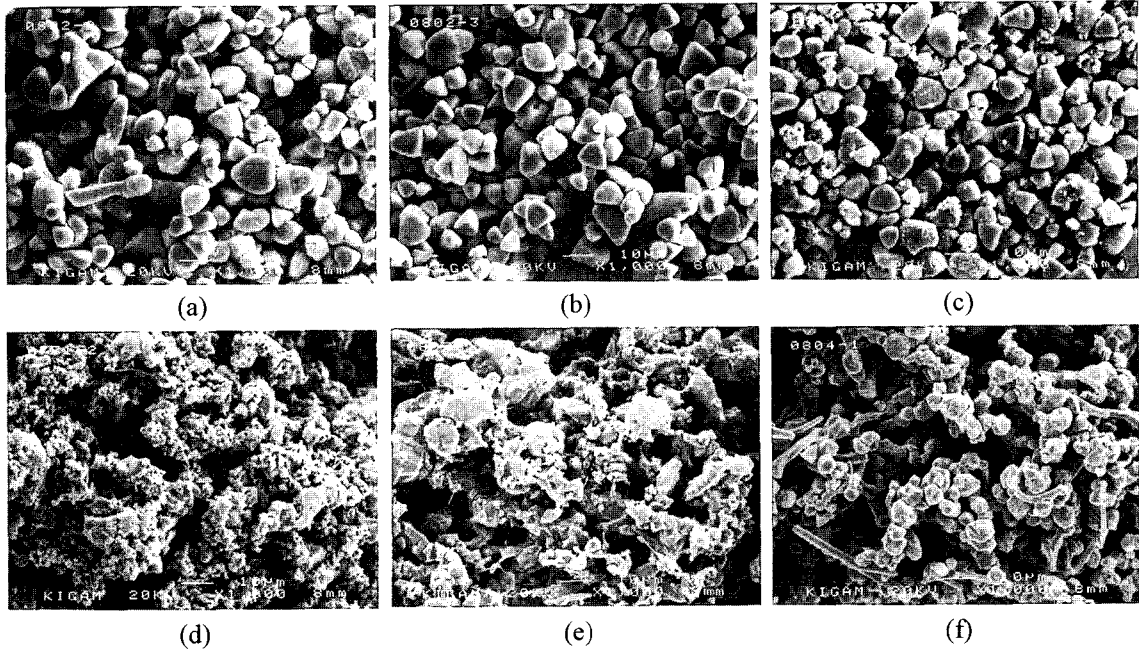


Fig. 2. SEM photographs of products obtained from CuCl₂ solution according to the amount of NH₄OH. (CuCl₂ 0.96 M, C₆H₈O₆ 2.56 M) (a) 0.64 M (b) 1.28 M (c) 1.92 M (d) 2.56 M (e) 3.84 M (f) 5.12 M

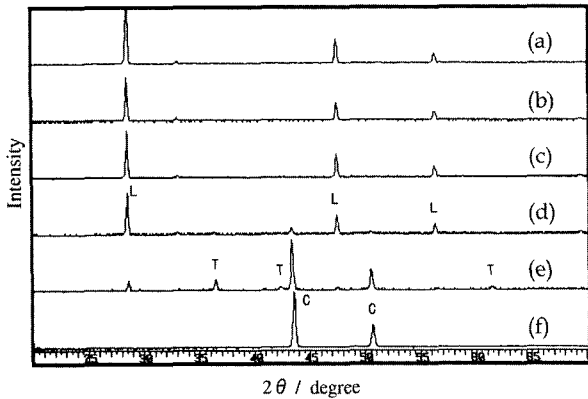
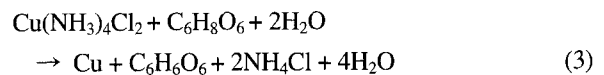
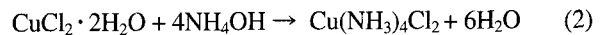


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products obtained from CuCl₂ solution according to the amount of NH₄OH. L: CuCl, C: Cu, T: Cu₂O (a) 0 M (b) 0.64 M (c) 1.28 M (d) 1.92 M (e) 2.56 M (f) 3.84 M

에서 5.12 M까지 변화시켜 첨가한 후 얻어지는 환원반응 생성물에 대한 형상과 결정구조를 조사하였다. Fig. 2와 3은 NH₄OH를 첨가한 CuCl₂ 수용액으로부터 2.56 M의 C₆H₈O₆을 첨가하여 얻어진 생성물의 SEM 및 XRD 분석결과이다.

Fig. 2의 SEM 사진에서 알 수 있듯이, NH₄OH의 첨가량이 0.64 M에서는 약 10 μm 정도의 결정이 생성되었고, NH₄OH의 첨가량이 2.56 M까지는 결정의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 3.84 M에서는 환원 석출되는 입자의 크기가 2.56 M에서 보다 증가하지만 1~3 μm 크

기의 미세입자와 서로 응집되어 있는 모습을 관찰할 수 있다. NH₄OH의 첨가량이 5.12 M이 되면, 환원 석출되는 입자의 크기가 10 μm를 나타내면서 입경분포도 어느 정도 균일성을 보이게 된다. Fig. 3의 XRD 분석결과로부터, Fig. 2의 (a)와 (b)의 반응 생성물은 CuCl 결정임을 확인할 수 있었으며, (c)는 CuCl 결정에 소량의 Cu 결정입자가 혼재되어 있으며, (d)는 대부분 Cu 입자이지만 일부 Cu₂O가 혼합되어 있었다. NH₄OH의 첨가량이 3.84 M인 (e)의 반응 생성물은 순수한 Cu 입자임을 확인할 수 있었고, 2.56 M C₆H₈O₆의 환원제를 이용하여 0.96 M의 CuCl₂ 수용액으로부터 Cu 이온 전량을 환원석출하기 위해서는 3.84 M 이상의 NH₄OH가 필요하다는 사실을 알 수 있었고, 3.84 M의 NH₄OH를 첨가한 0.96 M CuCl₂ 수용액의 pH는 8.6을 나타내었다.



CuCl₂ 수용액과 NH₄OH 수용액의 반응에 의한 염화암모늄 착염의 생성반응 및 C₆H₈O₆에 의한 환원반응은 식 (2)와 (3)에 나타내었다. 반응식 (2)로부터 1 M의 Cu(NH₃)₄Cl₂ 암모늄 착염을 얻기 위해서는 4 M의 NH₄OH의 첨가가 필요함을 알 수 있다. CuCl₂ 수용액 1 M에 Cu의 암모늄 착염의 종류는 암모니아의 개수에 따라,

$\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$, $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 및 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ 가 존재할 수 있다. 위의 실험에서 0.96 M의 CuCl_2 수용액과 3.84 M의 NH_4OH 를 혼합하여 얻은 염화암모늄 동 수용액으로부터 환원제 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 에 의한 Cu 이온 전량의 환원석출이 이루어졌다는 사실로부터, 반응식 (3)이 성립될 수 있다고 할 수 있으며, 결과적으로 본 실험에서 NH_4OH 3.84 M의 첨가로 수용액 중에 생성된 염화암모늄 착염의 종류는 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 라고 할 수 있다.

3) 분산제의 첨가영향

Fig. 2의 (e) 또는 (f)에서 얻어진 Cu 미립자는 평균 입경이 너무 크고 입도분포도 균일하지 않으며 primary particle이 서로 응집되어 있기 때문에 도전성 페이스트의 재료로서는 적합하지 않다. 생성된 Cu 미립자의 평균입경을 줄이고 입도분포를 좁히기 위하여, 두 가지의 분산제를 적용하였고 입경 및 입도분포에 미치는 영향을 조사하였다. 분산제로는 CuSO_4 수용액으로부터 Cu의 환원석출 반응에서 효과적인 것으로 보고된 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ⁷⁾과 고분자 분산제의 일종인 arabic gum을 사용하였다.

Fig. 4는 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 첨가량을 0.036M에서 0.144 M까지 변화시켜 얻은 Cu 미립자의 SEM 사진이다. CuCl_2 수용액은 앞의 실험과 동일하게 0.96 M 농도의 것을 사

용하였으며, 모든 조건에서 NH_4OH 및 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 의 첨가량은 각각 5.12 M, 2.56 M로 하였다. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액 중 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 첨가량이 증가할수록 Cu 미립자의 분산성은 좋아지는 경향을 나타내었지만, Cu 입자의 크기 변화에는 거의 영향이 없었다. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 첨가량에 관계없이 모든 조건에서 생성된 Cu 미립자의 형상은 대부분 구형을 나타내고 있지만 일부 봉상(rod-like shape) Cu 미립자가 관찰되었다. 구형 Cu 미립자의 입경은 6~10 μm 범위이었고, 봉상형 미립자는 길이는 10~20 μm , 폭은 4~5 μm 를 보였다.

Fig. 5는 분산제로서 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 대신하여 arabic gum을 사용하여 얻은 Cu 분말의 SEM 분석 결과이며, arabic gum의 첨가량은 0.2 g에서 1.0 g까지 변화시켰다. SEM 사진으로부터 알 수 있듯이 arabic gum의 첨가로 Cu 미립자는 높은 분산성과 좁은 입도분포를 나타내었다. 또한, arabic gum의 첨가량이 많아질수록 Cu 미립자의 입경은 감소하는 경향을 보이고 있다. 생성된 Cu 미립자의 형태는 대부분 구상형을 나타내고 있으나, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 를 분산제로 사용한 위의 실험결과와 마찬가지로 일부 침상형 미립자도 관찰되었다. Arabic gum을 0.2 g 첨가하여 얻은 구상형 Cu의 미립자의 입경은 4~8 μm 있었고, 0.6 g을 첨가하여 얻은 Cu 미립자의 입경은 2.5~4 μm 크기의

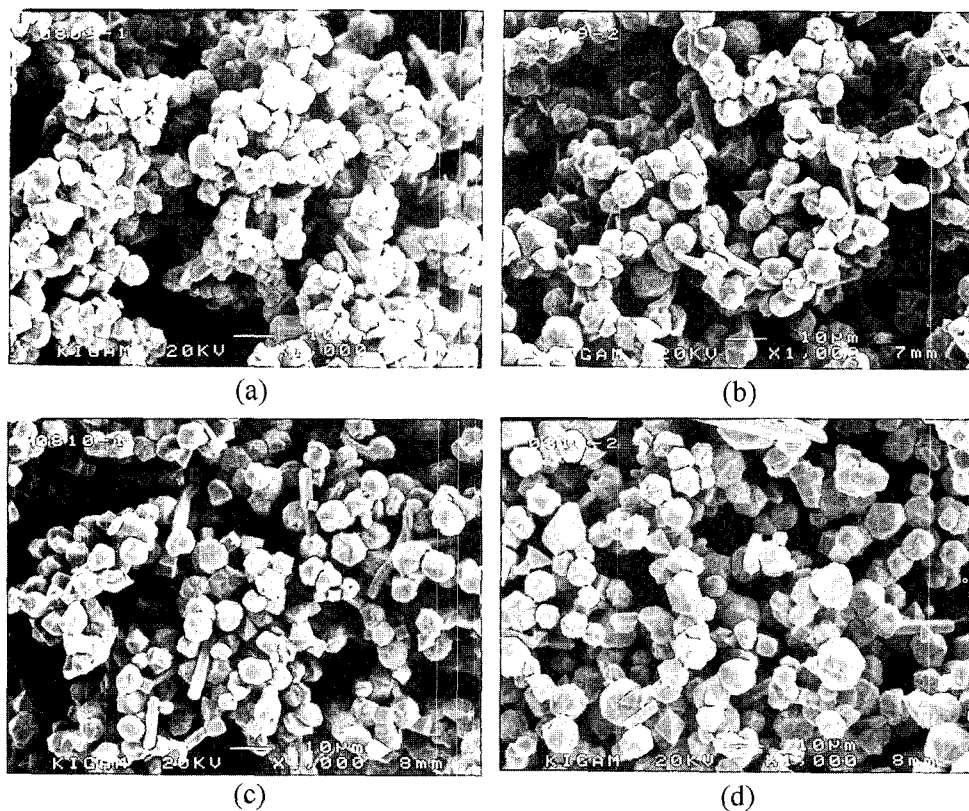


Fig. 4. SEM photographs of Cu particles obtained from CuCl_2 solution according to the amount of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 2.56 M, NH_4OH 5.12 M) (a) 0.036 M (b) 0.072 M (c) 0.104 M (d) 0.144 M

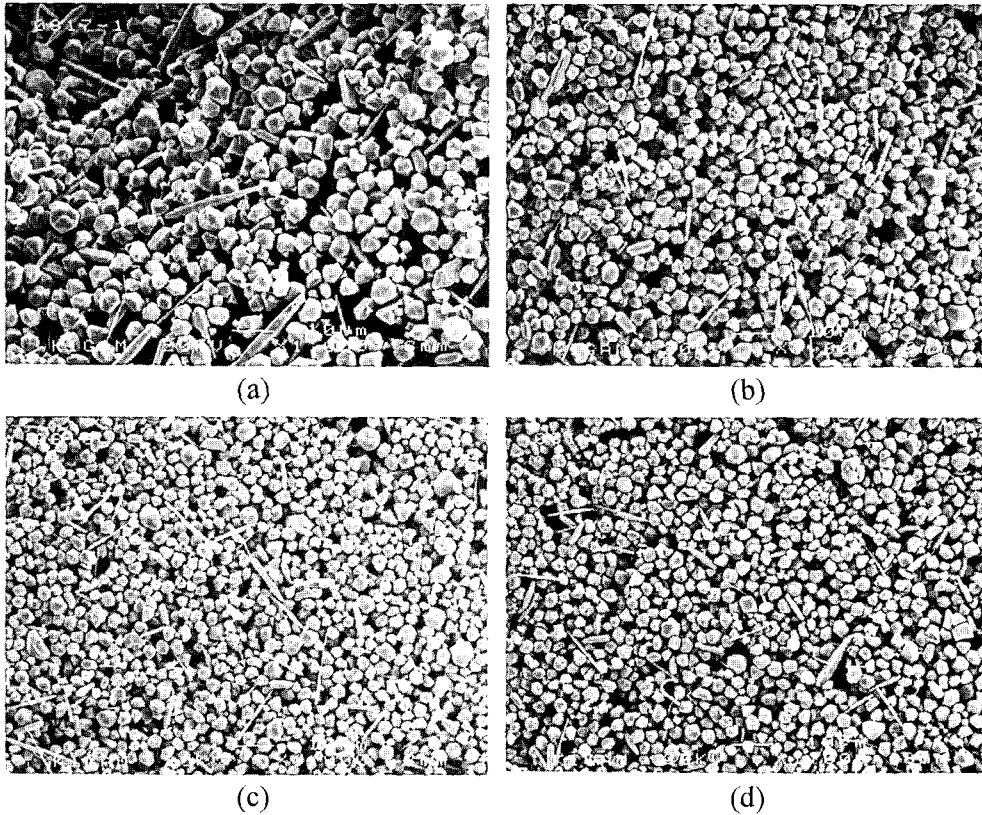


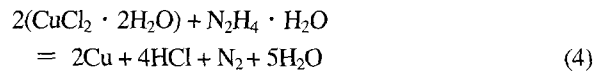
Fig. 5. SEM photographs of Cu particles obtained from CuCl₂ solution according to the amount of arabic gum. (C₆H₈O₆ 2.56 M, NH₄OH 5.12 M) (a) 0.2 g (b) 0.4 g (c) 0.6 g (d) 1.0 g

분산성이 우수한 미립자를 얻을 수 있었다. 그러나, arabic gum의 첨가량을 0.6 g 이상 증가시켜도 Cu 미립자의 입경은 감소하지는 않았다. 얻어진 Cu 분말의 분산성을 확인하기 위하여 (b) 및 (c) 시료에 대하여 입도분포 분석을 행하였고 그 결과 얻은 평균입경은 각각 5.38 μm과 4.62 μm이었다. 이 결과는 SEM 사진과 잘 일치하여 분산성이 우수한 시료임을 확인할 수 있었다.

3.2 N₂H₄ · H₂O에 의한 Cu 미립자 합성

1) CuCl₂의 환원반응

CuCl₂ 수용액으로부터 N₂H₄ · H₂O에 의한 Cu 이온의 환원석출 반응은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다. 이 반응식으로부터 1 M의 Cu 미립자를 얻기 위해서는 0.5 M의 N₂H₄ · H₂O가 필요하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 본 실험에서 사용하는 0.96 M CuCl₂ 수용액으로부터 반응온도 80°C에서 Cu 이온을 전량 환원 석출시키기 위해서는 2.56 M의 N₂H₄ · H₂O가 소비되었다. 화학양론적 양보다 더 많은 N₂H₄ · H₂O이 필요한 이유는 고온에서 N₂H₄ · H₂O의 환원력이 저하하는 현상이 나타나기 때문이다. 본 실험에서는 N₂H₄ · H₂O의 첨가량을 2.56 M로 고정하여 실험을 수행하였다.



2) NH₄OH의 첨가영향

위의 반응식 (4)로 부터 얻어지는 Cu 미립자는 N₂H₄ · H₂O의 강한 환원력 때문에 매우 심각한 응집현상을 보였다. 산성 금속염 수용액으로부터 N₂H₄ · H₂O에 의한 금속 미립자의 합성반응에 있어서 금속 미립자의 응집현상을 방지하기 위해서는, NH₄OH를 첨가하여 금속염 수용액을 보다 안정한 상태인 암모늄 금속염으로 바꾸어 줄 필요가 있다.⁷⁾ 또한, 이 과정에서 pH가 9 정도까지 상승하기 때문에 N₂H₄ · H₂O의 환원력도 감소하고 동시에 금속 미립자의 핵생성 구동력도 저하하여 응집현상이 완화될 수 있다.⁸⁾ 본 실험에서도 CuCl₂ 수용액에 일정량의 암모니아를 첨가하여 수용액 중에 염화암모늄 착염이 형성하게 하였고, N₂H₄ · H₂O에 의해 Cu 이온을 환원하여 Cu 미립자를 합성하였다. Cu(NH₃)₄Cl₂ 수용액으로부터 N₂H₄ · H₂O의 환원에 의한 Cu 미립자의 합성반응은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

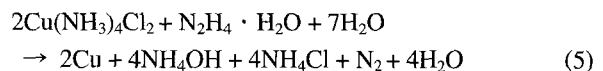


Fig. 6은 CuCl_2 수용액 중의 NH_4OH 첨가량을 2.56 M에서 6.4 M까지 변화시켜 얻은 Cu 미립자의 SEM 사진이다. Fig. 6(a)는 NH_4OH 의 첨가량이 2.56 M인 경우인데, Cu 미립자는 대부분 구상형이었고 입경은 $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 를 나타내었다. $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 의 강한 환원력 덕분에 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 를 환원제로 사용했을 때 보다 더 미세한 Cu 미립자를 얻을 수 있었으나, Cu 미립자의 응집현상은 여전히 존

재하였다. NH_4OH 의 첨가량을 증가시켜도 Cu 미립자의 응집 상태는 개선되지 않고 오히려 악화되는 경향을 나타내었다. 이 실험 결과로부터 분산성이 양호한 Cu 미립자를 얻기 위해서는 역시 분산제의 도입이 필수적이라는 사실을 확인할 수 있었고, 분산제 첨가의 영향을 조사하기 위한 실험에서 CuCl_2 수용액 중 NH_4OH 의 첨가량은 위의 실험결과 중 분산성이 가장 양호한 2.56 M로

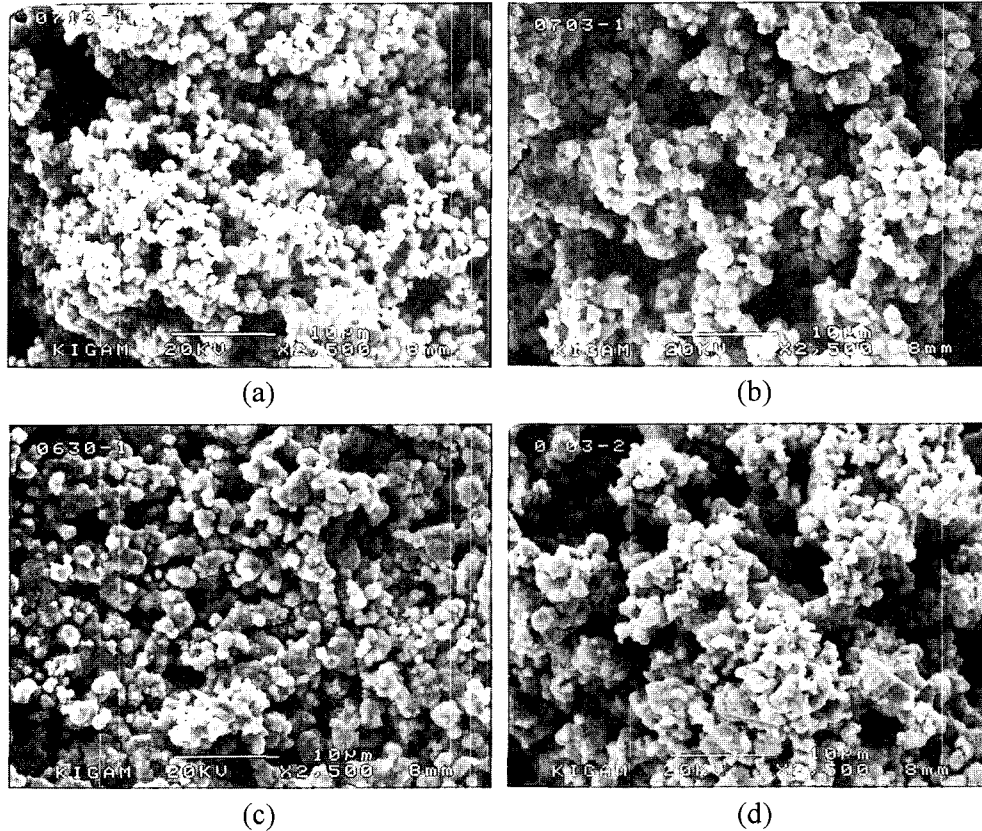


Fig. 6. SEM photographs of Cu particles obtained from CuCl_2 solution according to the amount of NH_4OH . (CuCl_2 0.96 M, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.56 M) (a) 2.56 M (b) 3.84 M (c) 5.12 M (d) 6.40 M

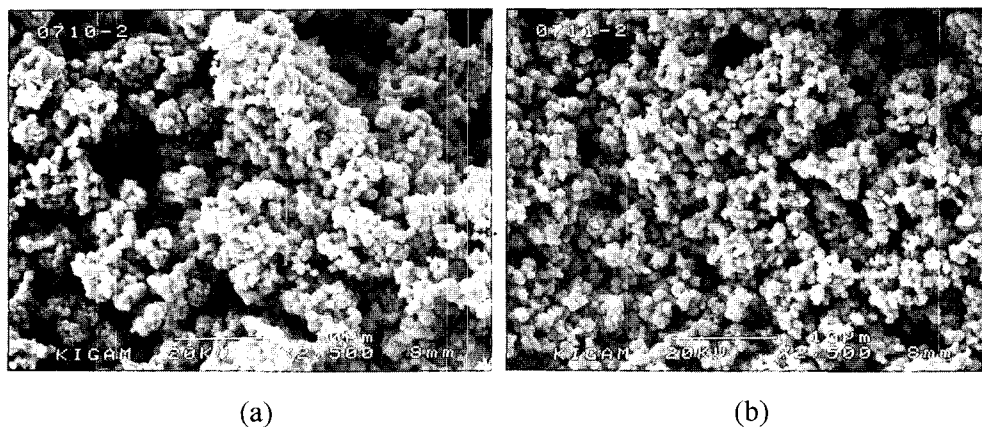


Fig. 7. SEM photographs of Cu particles obtained from CuCl_2 solution according to the amount of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.56 M, NH_4OH 2.56 M) (a) 0.06 M (b) 0.12 M

결정할 수 있었다.

3) 분산제의 첨가영향

Fig. 7은 분산제로서 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 첨가량을 0.06 M 및 0.12 M로 하여 얻은 Cu 미립자의 SEM 사진이다. Fig. 7의 (a) 및 (b) 시료 모두 primary particle의 크기는 $1\ \mu\text{m}$ 정도로 매우 미세하지만, 합성된 Cu 미립자 상호간의 응집현상은 크게 개선되지는 않았다. 황산동 수용액으로부터 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 환원제로 하여 Cu 미립자를 합성할 때 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 은 효과적인 분산제로 작용하였고, 이러한 효과는 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 이온이 Cu 핵에 흡착하여 Cu 미립자의 응집을 억제하는 것으로 지적한 바 있다.⁷⁾ 그러나 본 실험에서와 같이 CuCl_2 수용액을 사용할 경우 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 분산제로서의 작용을 거의 나타내지 못하는 것은 수용액 중 Cl^- 이온 등의 존재로 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 이온의 흡착특성이 저하했기 때문이라고 판단되지만, 이에 대한 정확한 원인을 규명하기 위해서는 좀더 연구가 필요하다.

Fig. 8은 arabic gum을 분산제로 사용하여 합성한 Cu 미립자의 SEM 분석결과이며, arabic gum의 첨가량은 0.2 g에서 2.0 g까지 변화시켰다. Fig. 8(a) 시료는 arabic gum의 첨가량이 0.2 g 첨가된 경우인데, 입경이 0.7~ $1.0\ \mu\text{m}$ 의 범위로 비교적 균일한 상태의 미립자가 얻어졌

다. Arabic gum 0.5 g이 첨가된 (b) 시료의 입경은 0.5~ $2.0\ \mu\text{m}$ 범위로 (a) 시료와 비교하여 입도분포는 넓어지고 평균입경은 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 arabic gum의 첨가량이 1.0 g일 때도 여전히 같은 경향을 보여 평균입경은 증가하였다. Arabic gum의 첨가량이 2.0 g인 경우에는 앞의 시료들과는 다르게 Cu 미립자의 평균입경이 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하로 크게 감소하였고 입도분포도 매우 균일한 Cu 미립자가 형성되었다. 이와 같은 arabic gum의 첨가량에 따른 Cu 미립자의 불규칙한 입경 변화는 고분자 분산제의 흡착 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 고분자 분산제는 환원반응 초기에 생성되는 primary particle 표면에 흡착하게 되는데, Cu 입자의 표면에 흡착해야 할 고분자의 양이 적으면 입자표면에 빈 공간이 존재하게 되고 이 빈 공간을 이용하여 입자 상호간의 응집이 진행되는 특징을 가지고 있다. 즉, 생성 입자의 표면에 고분자 분산제가 고르게 흡착될 때까지는 고분자 분산제는 오히려 응집을 촉진하게 되는 것이고, 충분히 입자의 표면에 흡착하게 되면 탁월한 분산효과를 나타내게 된다.⁹⁾ 본 실험에서 arabic gum의 첨가량이 2.0 g일 때 Cu 미립자의 입경 및 분산성이 현저히 증가하는데, 이것은 약 2.0g의 arabic gum이 생성된

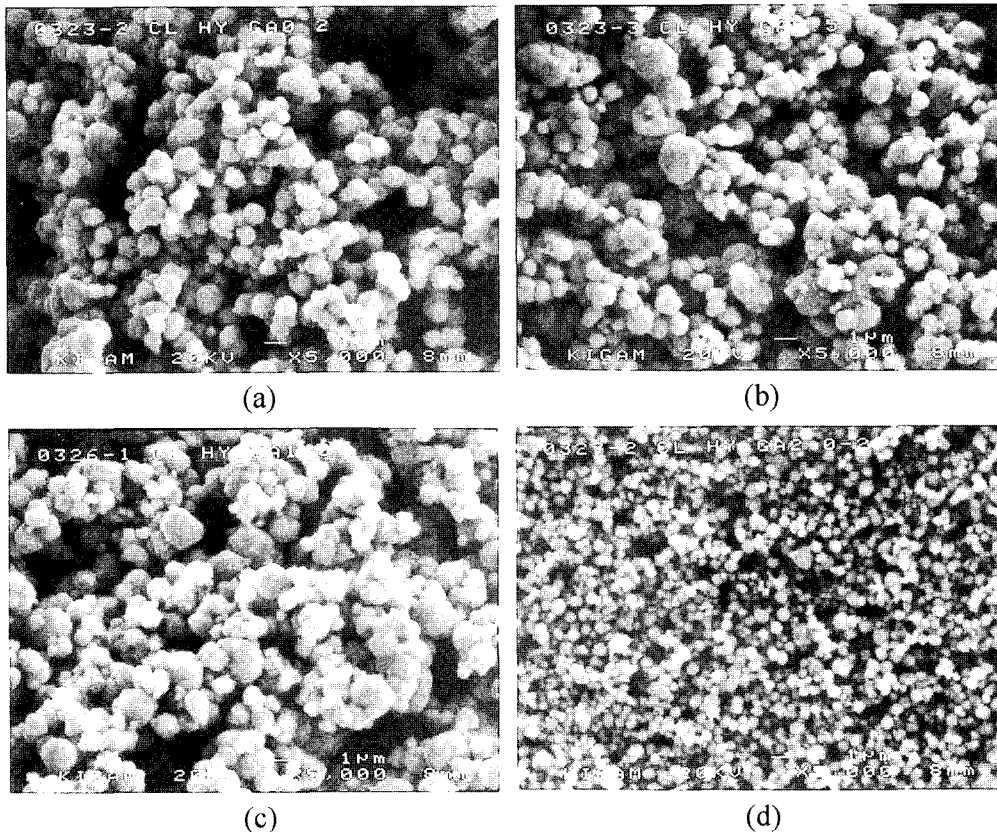


Fig. 8. SEM photographs of Cu particles obtained from CuCl_2 solution according to the amount of arabic gum. ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.56 M, NH_4OH 5.12 M) (a) 0.2 g (b) 0.5 g (c) 1.0 g (d) 2.0 g

primary particle 전체 표면에 균일하게 흡착하는데 충분한 첨가량을 시사해 주는 것이며, 결과적으로 표면에 흡착된 고분자 분산제에 의해 미립자 상호간의 응집이 방지되어 0.2~0.5 μm 의 입경을 갖는 미세한 Cu 입자가 형성되었다고 할 수 있다. 이상의 실험결과에서, 고분자 분산제인 arabic gum이 Cu 미립자의 입경에 미치는 효과가 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 을 환원제로 사용할 때보다 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 때 더 크게 나타났다. 이것은 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 환원력이 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 보다 빠르고 생성되는 Cu 미립자의 입경이 더 작는데 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

2.56 M의 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 를 환원제로 사용하여 0.96 M의 CuCl_2 수용액으로부터 Cu 이온을 환원 석출시키기 위해서는 3.84 M 이상의 NH_4OH 첨가가 필요하였다. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액으로부터 분산성이 우수한 Cu 입자를 얻기 위해 0.144 M의 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 분산제로 사용하였고, 분산성이 양호한 구상형과 봉상(rod-like shape)형이 혼재하는 Cu 입자를 얻을 수 있었다. 구상형 Cu 입자의 입경은 6~10 μm 범위이었고, 봉상형 Cu 입자의 길이는 10~20 μm , 폭은 4~5 μm 를 나타내었다. 분산제로서 arabic gum을 사용한 경우에는 Cu 미립자의 평균입경이 더욱 감소하여 4~8 μm 범위를 보였고, 이 Cu 미립자는 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 분산제로 사용했을 때 보다 더욱 균일한 입도분포를 갖고 있었다.

또한, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액에 환원력이 강한 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 환원제로 첨가하여 Cu 미립자의 합성을 시도하였다.

이 경우에도 분산성이 우수한 Cu 미립자의 합성을 위해서는 분산제가 필요하였고, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 보다는 arabic gum이 더욱 효과적이었다. Arabic gum의 첨가의 증가에 따라 합성되는 Cu 미립자의 평균입경은 증가하다가 감소하는 현상을 나타내었는데, 이것은 고분자 분산제의 흡착특성에 기인하는 것으로 판단된다. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 환원제로 사용하여 합성된 Cu 미립자의 형상은 모든 조건에서 구상형이었다. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액에 분산제로서 arabic gum 0.2 g을 첨가하여 입경이 0.7~1.0 μm 범위인 Cu 입자를 얻었고, arabic gum 2.0 g을 첨가하여 입경이 0.2~0.5 μm 범위인 미세한 Cu 입자를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. I. Yamauchi, S. Kawamoto, I. Ohanka and T. Fukusako, J. Jpn. Institute of Metals, **47**(11), 1016 (1983).
2. S. D. Ridder and F. S. Biancaniello, Mat. Sci. Eng., **98**, 47 (1988).
3. Y. Yamamichi, T. Kudo, M. Nakayama and M. Orii, J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **21**(8), 227 (1975).
4. S. Takaki and T. Daido, Jpn. Kokai Tokkyo Koko, Ser. **3**(4), 14, 1 (1989).
5. H. Sasaki, J. Tsujino, H. Odagiri and T. Nagai, Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, **105**(2), 169 (1989).
6. W. J. Yurko, Chem. Eng., **8**, 64 (1966).
7. Y. T. Yu and Y. Y. Choi, Kor. J. Mater. Res., **13**, 8 (2003).
8. D. V. Goia and E. Matijevic, Colloids and Surface, **146**, 139 (1999).