

솔보써말 방법을 이용한 구리분말 제조 및 전자파 차폐제로의 응용

이효원 · 김수룡 · 권우택 · 최덕균 · 김영희*

요원기술원 세라믹,전체본부
한양대학교 세라믹공학과

The Preparation of Copper Powder Using Solvothermal Process and Its Application as EMI Shielding Agent

Hyo-Won Lee, Soo-Ryong Kim, Woo-Teck Kwon, Duck-Kyun Choi and Young-Hee Kim†

Korea Institute of Ceramic Eng. and Tech., 233-5, Gasan-Dong, Guemcheon-Gu, Seoul
Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(2006년 2월 9일 접수, 2006년 3월 20일 최종수정문 접수)

Abstract Copper powders have been widely used in electrically conductive coatings, electrode materials et al. and are very prospective since they are cheaper than noble metal powders such as silver or palladium. In this study, copper powders for metal filler of EMI shielding have been prepared using a solvothermal process from CuSO_4 , NaOH, Glucose, mixed solvent (H_2O : Ethanol) and hydrazine which was used as a reducing agent at various reaction conditions. The prepared copper powders showed finely dispersed spherical shape without agglomerate, uniform morphology, narrow size distribution, high purity and were about 400-700 nm in size. The prepared powders were characterized using XRD, SEM, TGA, XPS, particle size measurement and EMI shielding efficiency.

Key words copper powder, wet reduction process, solvothermal, hydrazine, EMI shielding agent.

1. 서 론

반도체, 전자, 정밀산업 등 첨단 분야의 미약적인 발전에 따라 전자기기의 보급이 급속도로 증가하고 있으며 이에 따라 전자기기의 처리능력 향상을 위해 전자회로는 미세화, 고기능화, 다양화 그리고 정밀화되고 있다. 이에 따라 관련된 형상, 좁은 입도분포 및 고순도의 불리저 특성을 갖는 비취 금속분말에 대한 수요가 급증하고 있으며 특히 하이브리드 IC(혼성집적회로), 저충형 세라믹 콘덴서(Multi Layer Ceramic Capacitor), 도전성 잉크, 절착제, 전자파 차폐제, 자성재료, 전기 절연재료 등 새로운 분야의 용도 개발로 상당히 중요하다. 금, 은, 백금, 팔라듐 과 같은 귀금속, 혼합물 또는 합금 그리고 구리와 니켈 같은 저가금속들의 사용량이 계속 증가하고 있는 추세이다.¹⁾

이러한 금속 분말들 중에서 특히 구리분말은 우수한 도전성을 가지고 있으며, 이온 migration의 우려가 없고, 기관과의 섹용성 및 접착성이 우수하며, 열전도도가 우수하여 방열효과가 크고, 강제성이 높다는 장점을 가지고 있어 최근 귀금속 대체 재료로 기대되고 있다.²⁾

전자재료용으로 사용가능한 구리분말은 입자크기가 0.1-10 μm 이고, 입자들 간의 응집성이 없는 단 분산의 구형 분말이어야 하고 또한 산화안정도가 우수하여야 한다.

이러한 금속분말의 합성법은 습식법,³⁾ 기상 반응법⁴⁾ 및 분무 건조법,⁵⁾ 폴리올법 등이 있다. 그 중에서도 대표적인 기상 반응법 및 분무 건조법에 의해 제조된 금속분말은 비교적 단 분산이 우수한 반면에 제조비용이 높고 생산성이 낮으며 또한 핵생성 및 성장이 동시에 일어나기 때문에 입경제어 및 형상제어가 용이하지 않다. 그렇지만 촉발물질로 저가의 금속염 및 강한 환원제를 사용하면서 알코올류의 첨가 및 가열하여 반응속도를 조절함으로써 단 분산된 금속분말을 제조할 수 있다고 보고되었다.⁶⁾

한편, 습식법은 액상으로부터 화학반응을 이용한 합성법으로 공업적인 규모에서 제조비용이 낮고 대량 생산이 용이한 장점을 갖고 있지만, 성장되는 입자들 간의 높은 응집력 때문에 입자의 크기와 형태가 잘 제어된 단 분산성의 금속 분말을 제조하는 것이 쉽지 않다. 이것은 침전 석출 과정시 단 시간 내에 용액의 pH가 급속히 변함에 기인하는 것으로 용액의 pH 변화가 입자의 균일성에 중요하게 작용하기 때문이다. 최근 금속염 수용액을 이용하는 경우 용액의 pH를 변화시키지 않고 가열

†E-Mail : yhkocim@kicet.re.kr

과 알코올 등의 첨가에 의하여 반응 속도를 제어함으로써 단 분산 구형 분말을 제조할 수 있다고 보고하고 있다.⁷⁾

본 연구에서는 전자과 차례용으로 사용 가능하고 순도가 높고 공기 중에서 산화 안정한 구리분말을 제조하기 위하여 용매로서 증류수와 에탄올의 혼합용매를 함유한 아산화붕 슬러리로부터 암모니아수로 pH를 조절하고 환원제로 글루코스와 하이드라진 존재하에서 수열합성과 solvothermal방법을 이용하여 구리분말을 제조 하였다. 여기서 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ 로 환원시에는 글루코스를 환원제로 사용하였고 $Cu^{+} \rightarrow Cu^0$ 로의 환원에는 하이드라진을 사용하였다. 수열합성을 하는 경우는 입자들이 서로 응집되어서, 응집 현상을 막기 위하여 PVP(polyvinylpyrrolidone)와 같은 분산제의 사용이 가능하나 이러한 분산제의 사용은 최종 구리분말의 전기저항에 영향을 줄 수 있으므로 본 연구에서는 별도의 분산제를 사용하지 않고 증류수와 에탄올의 혼합용매의 부피를 변화시켜 구리분말의 응집성을 해결하고자 하였고, solvothermal 방법의 반응 온도와 시간의 변화를 주어 구리입자의 형상을 관찰하였다. 이렇게 얻어진 분말들을 가지고 전자과 차례를 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 구리 분말을 제조하는데 사용된 출발원료는 $CuSO_4$ (Kanto Chemical 98%, Anhydrous)를 사용했고, 중화제로 NaOH(Shinyo Pure Chemicals, Sodium hydroxide bead 98%), 환원당으로 α -D-glucose(Aldrich Chemical Co., 96%, Anhydrous)를 사용했고, 환원제로는 Hydrazine Monohydrate(Kanto Chemical 98%)를 사용하였다. 또한 pH 조절제로 NH_4OH (Aldrich Chemical Co., 28% NH_3)를 사용하여 pH를 조절하였다.

구리분말을 제조하기 위하여 2단계의 과정을 거쳤다. 1단계에서는 출발물질인 2.5 M $CuSO_4$ 용액은 50% NaOH로 중화시켜 $Cu(OH)_2$ 를 얻은 후에 환원당인 글루코스 용액을 $Cu(OH)_2$ 에 첨가하고 진소 분위기에서 70°C까지 승온시켜 30분간 교반하였다. 그리고 필터링을 하기 위하여 증류수와 에탄올을 빈북 사용하여 여과하고, 건조하여 구형의 오렌지색 아산화붕(Cu_2O) 분말을 얻었다. 그리고 2 단계에서는 1단계에서 얻은 Cu_2O 분말을 증류수 단독 또는 증류수와 알코올 혼합용매에 분산시킨 후 암모니아수를 첨가하여 pH를 10-12 정도로 맞춘 후, 진소 분위기 하에서 반응온도를 50°C로 유지하면서 환원제인 하이드라진을 넣고 수열합성법 또는 solvothermal방법으로 구리분말을 제조하였다. 혼합용매(증류수: 에탄올)의 비율은 90:10, 60:40, 50:50, 40:60, 10:90으로 하였고, 반응시간(24 h, 48 h, 72 h)과 반응온도(80°C, 120°C, 150°C)를

변화시켜가며 구리분말을 제조하여 입자형상, 입자크기 및 전자과 차례특성 등을 평가하였다.

합성된 구리분말의 입자크기와 morphology를 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-6700F, JEOL Co., Ltd., Tokyo, Japan)으로 관찰하였고, 분말의 결정화도와 상분석을 위해서 $CuK\alpha$ 를 target으로 사용한 X선회절분석기(XRD, KFX-987228-SE MAC Science)를 사용하였다. 얻어진 시료의 표면에서 화학성분 및 불순물을 분석하기 위하여 X선 광전자 분광기(ESCA 2000-VG microtech)를 이용하여 관찰하였다. 온도변화에 따른 중량감소 및 상변화를 관찰하기 위하여 열분석(TGA 851, Mettler Toledo Co.)을 실시하였고, 입도분포측정에는 Laser particle sizer(NANOTRAC 250, MICROTRAC)를 사용하여 측정하였다.

전자과 차례효과를 측정하기 위하여 직경이 133.0mm인 유리 코면에 제조한 구리분말과 유기바인더를 사용하여 코팅한 후 60°C에서 24시간 건조하고 분위기 코에서 진소분위기를 유지하면서 400°C에서 1시간 열처리하여 시료를 제조하였다. 측정시편을 ASTM D4935-99 (Standard Test Method for measuring the Electromagnetic Shielding Effective of Planar Materials)에 따른 회로망분석기(Agilent 8722ES network analyzer, Agilent, USA) 및 2-port flanged coaxial holder(EM-2107, Electro-Metrics, USA)를 이용하여 전자과 차례율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수열합성법을 이용한 구리분말 제조

구리분말의 결정화도를 높여 산화안정성을 향상시키기 위하여 Cu_2O 분말을 환원제인 하이드라진과 증류수를 용매로 하여 다양한 온도(80°C, 120°C, 150°C)에서 24 h 합성하였다. Fig. 1의 XRD 결과에서 구리의 결정상 피크인 (110), (200), (220) 등의 회절피크가 확인된 것으로부터 순수한 구리로 전환되었음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2 SEM 관찰한 결과 대부분의 시료에서 구리분말의 입자크기가 균일하지 않았고 온도가 증가할수록 서로 엉겨 붙어 있는 정도가 심한 것을 확인할 수 있었다. 수열합성 과정 동안의 응집 현상을 막기 위하여 PVP와 같은 분산제를 사용할 수 있으나 이러한 분산제의 사용은 최종 구리분말의 전기저항에 영향을 줄 수 있으므로 본 연구에서는 분산제를 사용하지 않고 용매를 변화시켜 구리분말의 응집성을 해결하고자 하였다.

3.2 용매변화에 따른 구리분말의 제조

수용액을 사용하는 수열합성 대신에 증류수와 유기용매를 혼합한 혼합용매(증류수: 에탄올 = 90:10, 10:90, 50:50, 60:40, 40:60)를 사용하여 80°C에서 24시간 농

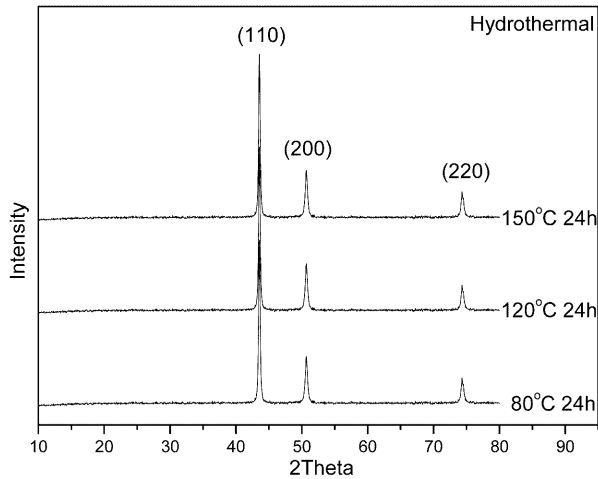


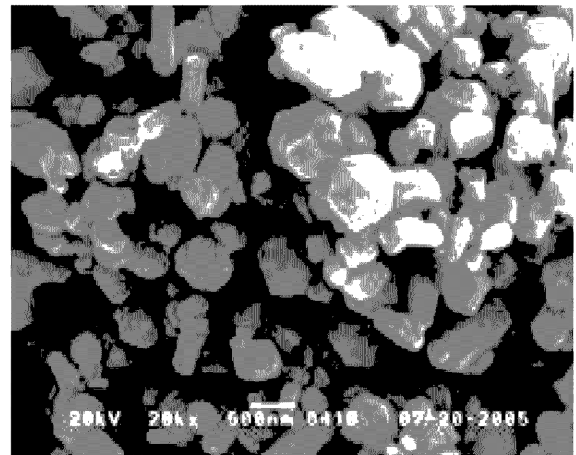
Fig. 1. XRD patterns of copper powder synthesized at the various temperatures (80°C, 120°C and 150°C) for 24 h using hydrothermal method.

안 autoclave를 사용하여 높은 압력과 온도를 가하면서 구리분말을 합성하였다. 그 결과 유기용매의 첨가량이 증가함에 따라 제조된 구리분말의 결정화도는 줄어들었지만 구리분말의 분산도는 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 그중에서도 증류수:에탄올 비율이 40:60인 경우 구리분말의 분산도와 산화안정도가 가장 우수하였다. 일반적으로 결정성이 우수한 미세입자를 제조하기 위하여 수열합성 방법이 많이 사용되고 있으나 수열합성 방법을 이용하여 구리분말을 제조하는 경우에 입자들의 응집이 심하게 일어나는 문제점이 있다. 이러한 수열합성 방법이 입자간의 응집을 보완하기 위하여 수용액과 유기용매의 혼합용매를 사용하여 고온고압 하에서 반응시키는 방법인 solvothermal(용매열법)방법을 사용하는데, 유기용매를 사용하는 경우 유전상수가 낮기 때문에 입자간의 반발력이 증대되어 응집현상을 막아준다. 이렇게 혼합용매를 사용하게 되면 별도의 분산제가 필요하지 않기 때문에 최종 구리분말의 오염도를 줄일 수 있다.

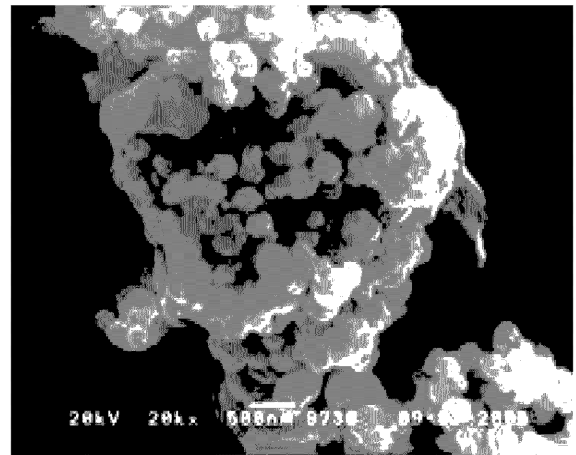
Fig. 3의 XRD분석 결과에서 혼합용매의 에탄올 첨가량이 증가함에 따라 강도값의 차이가 나타났지만 모두 순수한 구리로 전환되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 4의 SEM을 통하여 입자형상을 분석한 결과 (a),(b),(c),(e)에서는 응집이 심하게 일어난 구리분말을 얻은 반면에, 증류수:에탄올 혼합용매의 비율이 40:60인 (d)의 경우에는 분산도가 우수한 구리분말을 얻을 수 있었다.

3.3 반응시간과 반응온도에 따른 구리분말

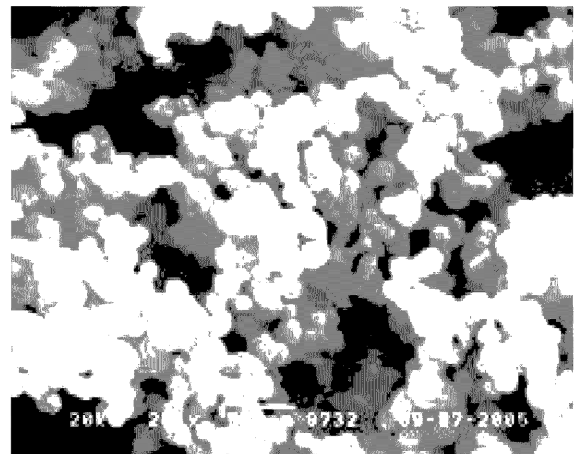
분산도가 가장 우수한 혼합용매 비율인 증류수:에탄올 =40:60 조건에서 solvothermal 방법으로 구리분말을 제조하였다. 이 때 반응 pH를 구리로 환원하기에 가장 적당한 10-12 사이로 고정하고 환원제인 하이드라진 존재



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Scanning electron micrographs of Cu powder synthesized at the various temperatures for 24 h using hydrothermal method: (a) 80°C (b) 120°C and (c) 150°C.

하에서 온도 및 반응시간을 변화시키면서 구리분말을 제조하였다. Fig. 5의 XRD 분석 결과에 따르면 실험에 사용되었던 solvothermal 조건과 상관없이 모두 순수한 구

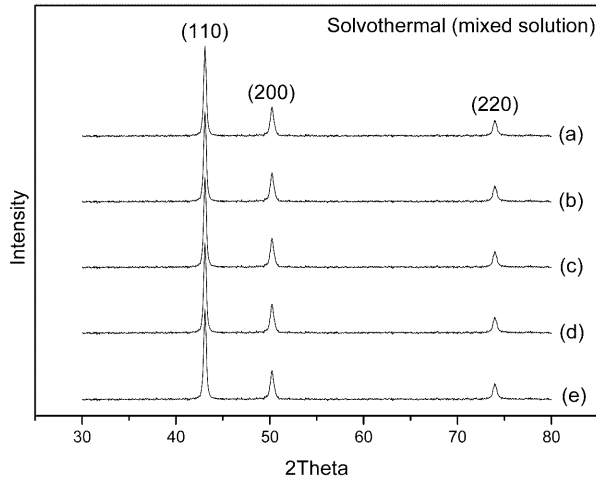


Fig. 3. XRD patterns of copper powder synthesized under various mixing conditions of H₂O : EtOH at 80°C : (a) 90:10, (b) 60:40, (c) 50:50, (d) 40:60 and (e) 10:90.

리분말로 전환되었음을 보여 주고 있다. 혼합용매를 사용하여 다양한 조건으로 합성한 구리분말의 SEM분석을 통해서 입자 형상을 분석한 결과 입자는 대부분 구형(Fig. 6)이었고 합성온도와 시간에 따른 입자크기는 정확하게 분별할 수는 없었지만 입도분석을 통해서 분석한 결과 온도가 증가할수록 평균입자크기가 조금씩 커지는 것을 확인할 수 있었다. 80°C 24 h, 48 h, 72 h의 경우 입자

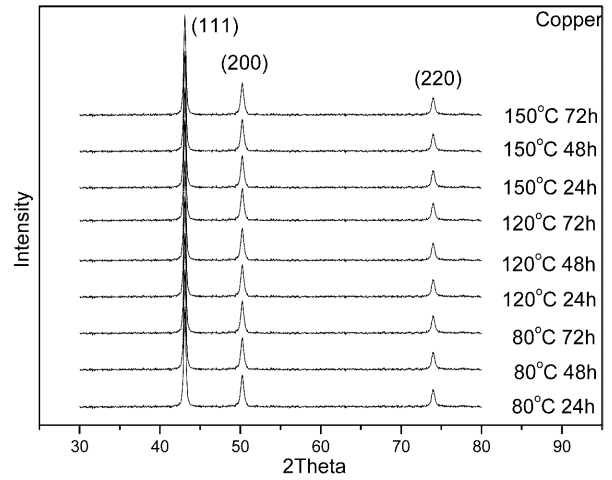


Fig. 5. XRD patterns of Cu powder prepared under various synthesized conditions.

크기는 각각 0.409, 0.545, 0.557 μm , 120°C 24 h, 48 h, 72 h의 경우 입자 크기는 각각 0.567, 0.567, 0.600 μm , 150°C 24 h, 48 h, 72 h의 경우 입자 크기는 각각 0.603, 0.664, 0.687 μm 이었다.

80°C, 120°C, 150°C에서 24 h 반응시켜 얻어진 구리표면에 구리산화물 결정상의 존재 가능성을 확인하기 위하여 XPS분석을 하였다(Fig. 7). 일반적으로 Cu(2P_{3/2}), Cu(2P_{1/2})의 광전자선은 약 932.7 eV, 952.5 eV의 결합에

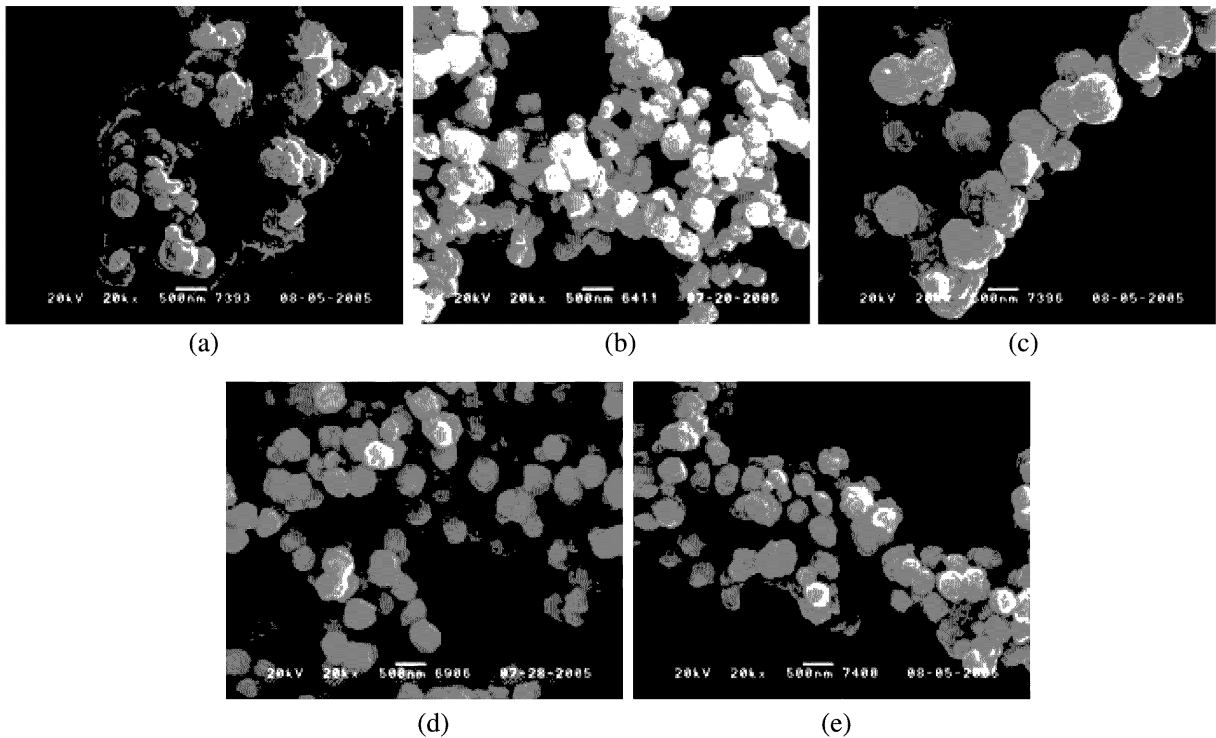


Fig. 4. Scanning electron micrographs of Cu powder synthesized at 80°C for 24 h under various mixing conditions of H₂O : EtOH : (a) 90:10 (b) 60:40 (c) 50:50 (d) 40:60 and (e) 10:90.

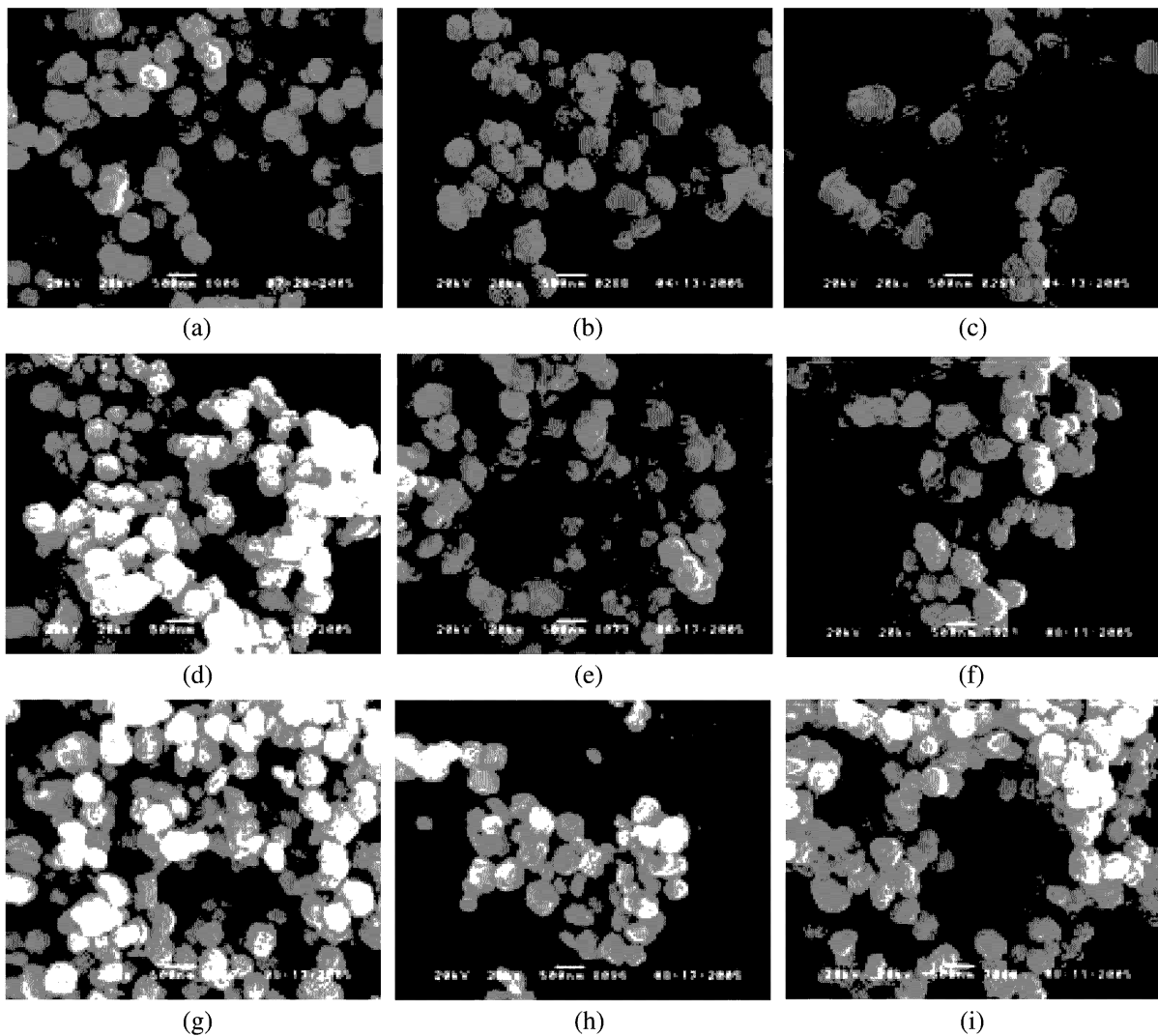


Fig. 6. Scanning electron micrographs of Cu powder prepared at various synthesized conditions : (a) 80°C, 24 h, (b) 80°C, 48 h, (c) 80°C, 72 h, (d) 120°C, 24 h, (e) 120°C, 48 h, (f) 120°C, 72 h, (g) 150°C, 24 h, (h) 150°C, 48 h and (i) 150°C 72 h.

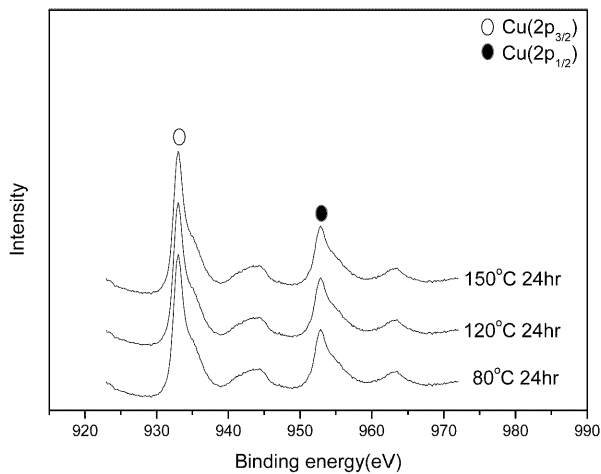


Fig. 7. XPS results of copper powder synthesized at 80, 120 and 150°C for 24 h.

너지 위치에 존재하는 것을 볼 수 있고, 동시에 구리금속의 3d level과 legend의 p level의 상호작용에 기인하는 Satellite line이 생성됨을 볼 수 있다. 제조한 구리분말의 XPS분석 결과로부터 Cu(2P_{3/2}), Cu(2P_{1/2})와 그들로 인한 Satellite line만 관찰이 가능하므로 Cu₂O 또는 CuO등 구리 산화물은 입자 표면에 존재하지 않음을 확인하였다.

그리고 solvothermal 방법으로 다양한 온도(80°C, 120°C, 150°C)와 24시간 조건하에서 합성된 구리분말의 고온에서 산화거동을 조사하기 위하여 Fig. 8의 열중량(TGA) 분석을 행하였다. 상온에서 900°C까지 분당 10°C씩 승온하면서 TGA를 분석한 결과 상온에서 120°C까지 일정한 양상을 보이다가 120°C 부근에서 산화가 시작되어 가열온도가 증가함에 따라 산화율은 증가하여 거의 700°C 부근에서는 일정하였다. 전체 중량 증가는 20-23%

의 중량증가를 나타내었다.

3.4 전자파 차폐효율 측정

Solvothermal 방법으로 합성한 구리의 전자파 차폐효율을 측정하기 위하여 ASTM D4935 시험규격에 따라

실시하였다. 시편은 Fig. 9의 모양대로 두께 3T(=3 mm)인 soda-lime glass(일반유리)에 구리분말과 유기 바인더를 혼합하여 페이스트 형태로 만든 후 틀에 고르게 바르고 60°C에서 24시간 건조하고 분위기 로에서 질소분위기를 유지하면서 400°C에서 1시간 열처리하여 시료를

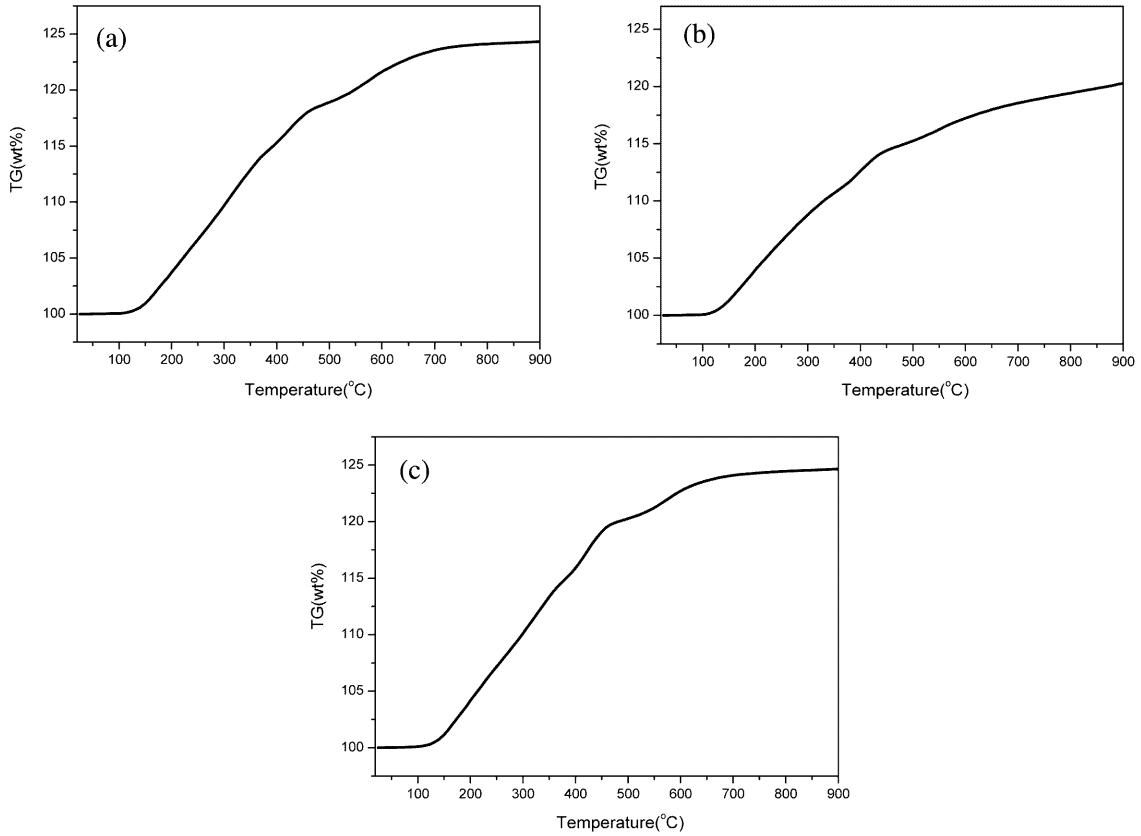


Fig. 8. TGA curve for the Cu powder synthesized at various temperatures (a) 80°C (b) 120°C and (c) 150°C.

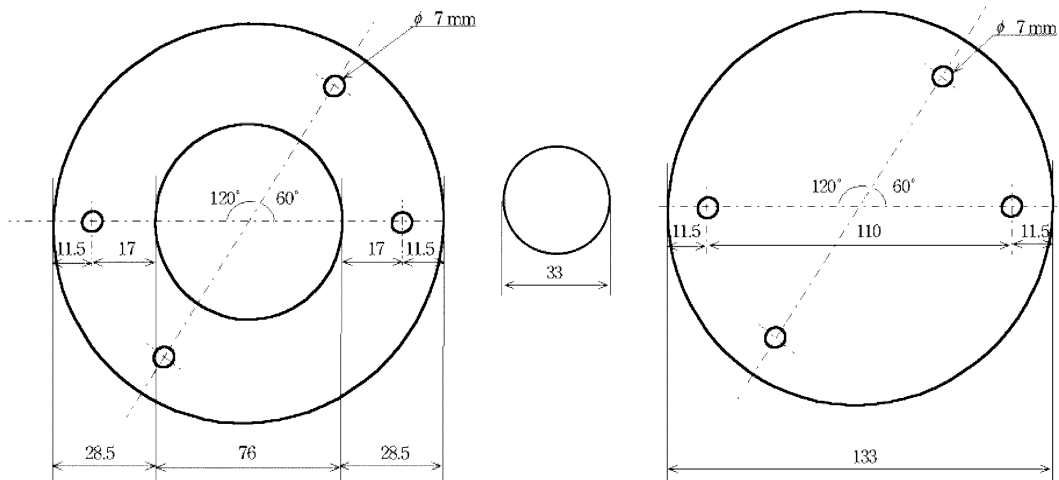


Fig. 9. Specimen (Reference, Load) for EMI shielding measurement.

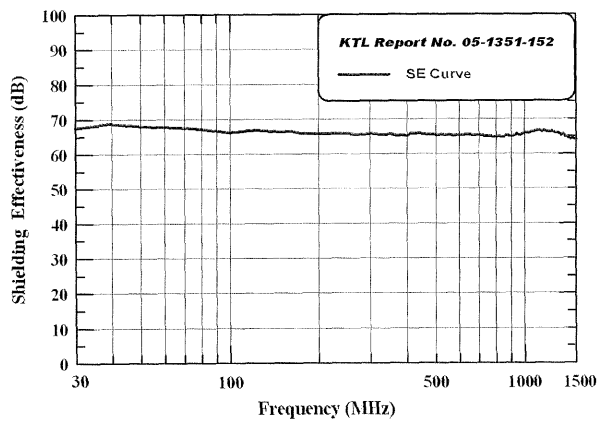


Fig. 10. EMI shielding effectiveness of Copper powder.

준비하였다. 구리코팅 시료의 두께는 약 0.1 mm 정도였다. 이 시료를 사용하여 전자파 차폐 효율을 측정하였다. 그 결과 Fig. 10에서 확인할 수 있듯이 평균 65.7 dB의 우수한 전자파 차폐효율을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성 과정에서 발생하는 입자간 응집을 보완하기 위하여 용매를 수용액 대신 수용액과 유기용매를 혼합하여 solvothermal 처리하여 분산성과 산화안정도가 우수한 구리분말을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. H₂O:Ethanol 혼합용매를 사용하여 Cu₂O를 autoclave에서 하이드라진과 반응시켜 구리분말을 합성하였다. 혼합용매에서 에탄올의 첨가량이 늘어날수록 제조된 구리분말의 결정화도는 줄어들지만 구리분말의 분산도는 증가하는 양상을 확인할 수 있었다. 그 중에서도 혼합용매 (40:60)를 사용하여 합성한 경우 구리분말의 분산성 및 산화안정도가 우수하여 전자재료용으로 매우 적합하다는

것을 알 수 있었다.

2. 합성된 구리의 입자 크기는 비교적 큰 0.4-0.7 μm 정도이며, 첫 번째 단계에서 만들어진 Cu₂O는 화학적으로 안정하지만 합성된 구리분말의 경우는 핵 생성속도가 느려 분말표면의 구형도를 유지하기 어려웠다.

3. Solvothermal 방법으로 합성한 구리를 열분석한 결과 120°C 부근에서부터 산화가 시작되어 가열온도가 올라감에 따라 산화량도 함께 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 120°C 부근에서 Cu 표면이 산화되어 Cu₂O, CuO등의 구리산화물 형성에 기인하였음을 추측할 수 있다. 중량증가는 약 20-23% 범위인 것으로 측정되었다.

4. Solvothermal 방법을 이용하여 구리 분말을 다양한 온도와 시간에서 합성한 결과 반응온도가 높고, 시간이 길어질수록 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

5. 30 MHz~1.5 GHz의 주파수 범위에서 전자파 차폐 효율을 측정한 결과, solvothermal 방법으로 합성한 구리의 경우 평균 65.7 dB의 결과를 나타냄으로써, 우수한 차폐효율을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. Y. Huang and S. R. Sheen, *Material Letters*, **30**, 357 (1997).
2. Y. T. Yu and Y. Y. Choi, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(8), 524 (2003).
3. J. H. Yoon, H. W. Kwon, Y. T. Yu, B. G. Kim and G. S. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**, 4 (2005).
4. R. A. Crane, L. C. Chao and R. P. Andres, in *Proceedings of the Materials Research Society Symposium.*, **368**, 127 (1995).
5. S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 269 (1997).
6. Y. T. Moon, H. K. Park, K. K. Kim and C. H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1103 (1995).
7. R. Ueyama, T. Ueyama and K. Koumoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**(11), 963 (2001).