

액상-환원법으로 합성된 Cu 분말의 특성에 미치는 분산제의 영향

김용이 · 김태완 · 박홍채 · 윤석영[†]
부산대학교 재료공학부

Effect of Dispersant on the Characterization of Cu Powders Prepared with Wet-reduction Process

Yong Yee Kim, Tea Wan Kim, Hong Chae Park and Seog Young Yoon[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(2006년 12월 19일 받음, 2007년 1월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Ultra-fine Copper powder for a conductive paste in electric-electronic field have been synthesized by chemical reduction of aqueous CuSO_4 with hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) as a reductor. The effect of reaction conditions such as dispersant and reaction temperature on the particle size and shape for the prepared Cu powders was investigated by means of XRD, SEM, TEM and TGA. Experiments showed that type of dispersant and reaction temperature were affected on the particle size and morphology of the copper powder. When the carboxymethyl cellulose (CMC) was added as a dispersant the relative mono-dispersed and spherical Cu powder was obtained. Cu powders with particle size of approximately 140 nm and narrow particle size distribution were obtained from 0.3 M CuSO_4 with adding of 0.03 M CMC and 40 ml $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at a reaction temperature of 70°C.

Key words Cu powder, Wet-reduction process, Dispersant, Hydrazine Hydrate.

1. 서 론

단분산 금속 Cu 미립자는 적층 콘덴서, 후막 IC 콘덴서, 저온소성 다층기판, AIN 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 이용한 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 장점을 갖고 있다.²⁾

적층 콘덴서 MLCC (multilayer ceramic capacity) 외부 전극용으로 사용되고 있는 Cu 미립자의 크기는 대체적으로 0.3~10 μm 정도의 입도 분포를 가지는 단분산 된 구형의 입자들이다. Cu 미립자를 제조하는 일반적인 방법으로는 여러 가지 방법이 알려져 있으며,³⁻⁶⁾ 입자가 균일하고 구형이면서 입도 분포가 좁은 미립자를 제조하기

위해서 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 나노분말의 제조 공정을 분류해 보면 기상에서의 균일 핵생성과 응축을 통해 제조하는 가스 응축법이나 벌크 금속을 분쇄하여 나노화하는 기계적 분쇄법과 같은 물리적 제조 방법과 금속염에 침전제나 환원제를 가하여 수용액에서 금속이나 산화물 분말을 제조하는 액상환원법과 같은 화학적인 방법이 있다. 일반적으로 화학적으로 제조되는 기상합성법의 경우 고순도의 분말을 제조할 수 있다는 장점은 있지만, 제조할 수 있는 분말이 한정되어있고, 에너지효율이 떨어지는 단점이 있다. 또한 기계적 분쇄법은 대량생산이 가능한 반면 분쇄도구에 의한 분말의 오염을 초래한다.³⁻⁶⁾ 이 중 액상 환원법은 응집력에 의한 입자의 크기 및 형태 제어가 쉽지 않은 단점을 갖고 있으나, 염가의 비용으로 대량생산이 가능하고 비교적 입도분포가 좁은 미립자를 제조하기가 용이한 장점을 갖고 있다.⁷⁾

본 실험에서는 액상환원법의 장점을 이용하고 단점을 보완하기 위하여 액상 환원 반응 시 입자간 응집을 최대한 억제시켜 비교적 단분산 된 서브 마이크론 크기의 Cu 분말을 합성하기 위하여 분산제의 종류를 변화시켜 얻어진 분말의 입자 크기, 분포, 및 형상에 대하여 비교 분석 하였다.

[†]Corresponding author
E-Mail : syy3@pusan.ac.kr (S. Y. Yoon)

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발물질로는 copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Inc. 98+)를 사용하였고, 이때 용매로서 이차이온 증류수를 사용하였다. 또한 Ammonium hydroxide (NH_4OH , Junsei Chemical Co., Ltd., 28%)를 사용하여 용액의 pH를 조절 하였다. 응집을 완화하기 위한 분산제로는 Sodium pyrophosphate decahydrate ($\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Inc. 99%), Polyethylene glycol (PEG, Sigma-Aldrich), Carboxymethyl celluloses (CMC, Sigma-Aldrich), Sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, Sigma-Aldrich)와 반응물을 환원 시킬 환원제로는 Hydrazine Hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical Co., Ltd. 80%)를 사용하였다. 이차이온 증류수를 용매로 하여 0.3 M의 황산동 수용액을 제조하였다. Hydrazine Hydrate의 환원반응에 의한 Cu의 생성은 pH가 10 이상인 조건하에서 일어나는 것으로 보고된 바, 본 실험에서는 NH_4OH 를 첨가하여 pH를 조절한 후, 입경제어 및 응집을 완화할 목적으로 선택된 각각의 분산제를 첨가 하였다. 이렇게 혼합된 반응물을 각각 70°C와 90°C로 반응온도를 변화 시켜 hydrazine Hydrate 40 ml를 첨가하여 2시간 반응 시켰다. 얻어진 침전물로부터 여액을 분리하고 침전물 중에 존재할 가능성이 있는 미반응 불순물을 제거하기 위하여 이차 증류수, 에탄올을 사용하여 수차례 세척 한 후 진공 건조기에서 60°C로 3시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 전체적인 실험공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

합성된 분말의 결정상은 XRD (Rigaku, D/max-IIA, Japan)를 사용하여 분석하였으며, SEM (HITACHI S-4200,

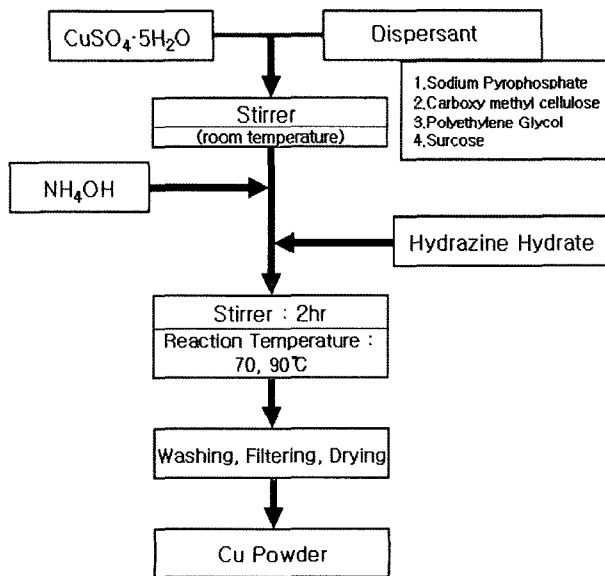


Fig. 1. The flowchart of the experimental procedure for synthesis of Cu powder.

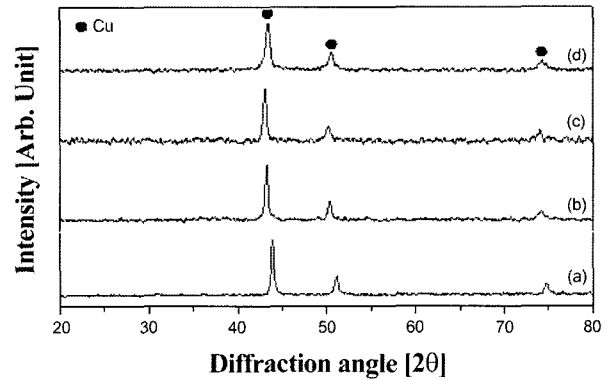


Fig. 2. XRD patterns of products generated from 0.3 M CuSO_4 with 40 ml hydrazine according to the various of dispersant at 70°C. (a) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (b) PEG (c) CMC (d) Sucrose

Japan)과 TEM (Jeol Coporation, Jem2010, U.S.A)을 이용하여 합성분말의 입자크기 및 형상을 관찰하였다. 합성된 분말의 열적 특성은 TG/DTA (Instruments, Q50, U.S.A)를 사용하여 조사 하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 각 분산제 0.03 M을 넣은 후 NH_4OH 용액을 첨가하여 pH를 11 이상으로 유지한 채 반응온도를 70°C와 90°C로 변화시켜 환원제를 첨가 하여 Cu분말 합성을 시도하였다. 합성된 분말의 결정상을 분석한 결과 얻어진 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 본 합성 실험을 통하여 얻은 분말은 분산제의 종류와는 관계없이 70°C 이상에서는 특성 peak pattern이 면심 입방 구조를 가진 Cu 결정의 (111), (200), (222) 만 나타났음을 알 수 있다. 한편, 회절 패턴을 사용하여 합성 분말 Cu의 격자상수를 계산 한 결과 $a=3.6230\text{Å}$ 이었으며 이는 JCPDS file No. 4-836의 $a=3.6147\text{Å}$ 과 거의 일치하는 결과로 본 실험을 이용하여 합성된 분말이 Cu 분말임을 확인 할 수 있었다.

합성된 분말의 열적 변화를 파악하기 위하여 열중량 (TGA) 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서 1000°C까지 10°C/min 속도로 승온하면서 측정 한 결과, 상온에서 200°C까지는 약간의 하향 곡선이 나타나는데, 이것은 Cu 분말의 불완전한 건조로 인해 흡착된 수분의 증발로 여겨지며, 200°C 이상부터 400°C까지는 거의 일정한 비율로 상향곡선을 나타내고 있다. 이 거동은 Cu 미립자의 산화로 인하여 400°C까지 약 20% 정도의 중량증가가 일어난 것으로 여겨진다.⁸⁾

Fig. 4의 SEM 사진은 반응온도 70°C에서 분산제를 달리하여 합성된 분말의 입자형상 및 크기를 관찰한 결과를 나타내고 있다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼, 분산

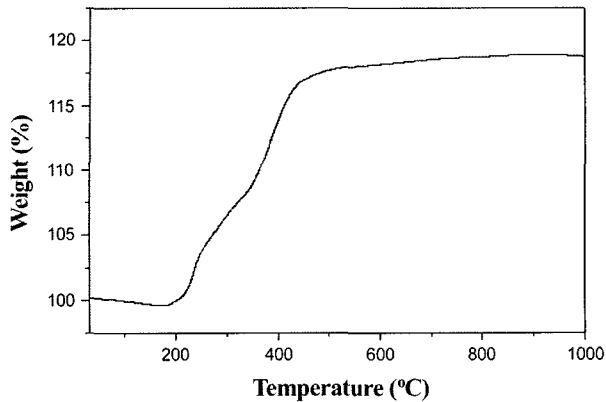


Fig. 3. TGA curve of the Cu powders prepared by chemical reduction with adding of CMC at 70°C.

제 sucrose를 제외하고는 비교적 단분산화 된 Cu 분말이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이는 분산제의 존재가 환원제에 의해서 Cu 일차입자가 생성될 때 입자가 생성될 때 작은 입자의 생성을 제어할 수 있고 입체적 장애 효과(Steric hindrance Effect)^{9,10}로 인한 용액의 분산으로 일차 입자들의 응집을 억제하는 역할 뿐만 아니라 입체 장애효과에 의해서 작은 입자끼리의 응집을 막게 되어 비교적 단분산의 입자를 얻을 수 있었다고 여겨진다. 한편, sucrose를 사용한 경우에는 형성된 입자가 다소 응집되어 있음을 볼 수 있다. 이는 비이온성 망목 구조를

갖고 있는 sucrose의 함량이 출발물질인 CuSO_4 와 균형이 맞지 않은 관계로 인하여 야기된 형상으로 여겨진다. 일반적으로 sucrose를 사용한 경우의 입자 형성 mechanism¹¹을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼, 보다 균일한 Cu 입자를 얻기 위해서는 비이온성 망목구조가 비교적 균일하게 분포된 후 적정 농도의 CuSO_4 가 녹여진 상태에서 환원제가 첨가되어 환원반응을 일어나게 하여야 하는 것으로 알려져 있다. Fig. 4(a)의 피로인산 나트륨을 분산제로 사용한 경우 CMC와 PEG를 분산제로 사용한 경우보다 입자가 비교적 크게 형성되어 있음을 볼 수 있는데 이는 분산제로 사용된 피로인산 나트륨이 수용액에서 이온화 되어 있는 Cu^{2+} 의 금속이온과 반응하여 착염을 형성함으로써 인하여 환원 반응 시 일차입자가 크게 형성된 것으로 여겨진다. 이는 수용액 상태에서 분산제와 환원제를 사용하여 입자를 형성시킬 경우 적정량의 분산제와 환원제가 첨가 되었을 때 일차 입자가 형성되는 핵생성속도를 극대화 하고 입자 성장을 억제 시키는 효과를 동시에 얻을 수 있는 최적의 조건을 얻을 수 있다는 다른 연구자들의 결과¹²와 일치한다.

반응온도를 90°C로 증가시켜 합성하여 얻은 분말의 입자 형상 및 크기를 관찰한 SEM사진을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼, 반응온도가 90°C로 증가하였음에도 입자의 응집이 없이 비교적 단분산된

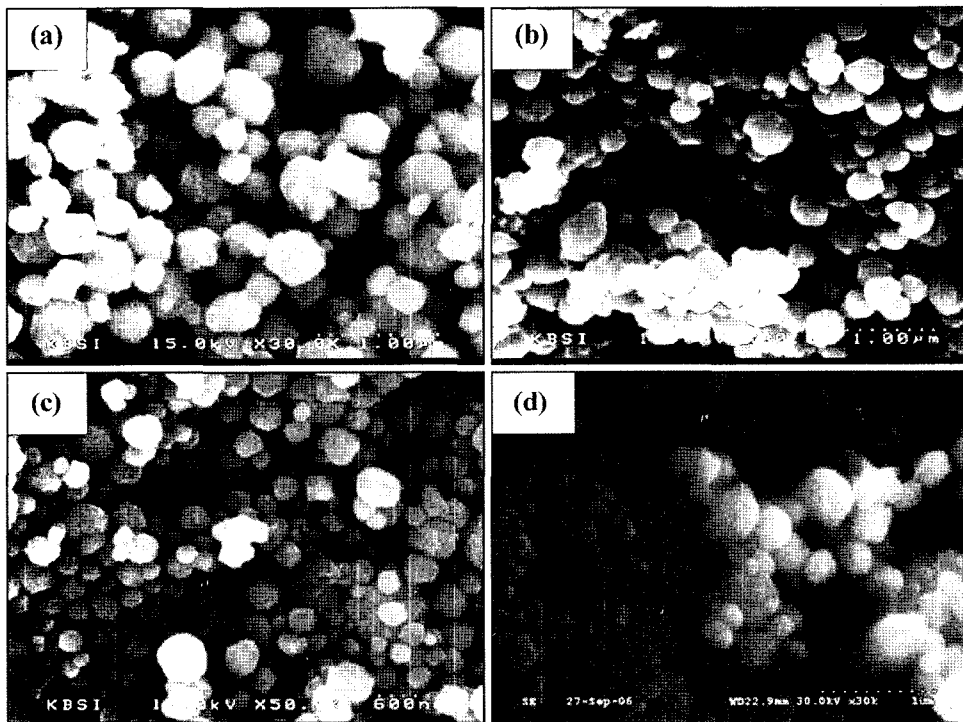


Fig. 4. SEM photographs of products generated from 0.3 M CuSO_4 with 40 ml hydrazine according to the various of dispersant at 70°C. (a) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) PEG, (c) CMC and (d) Sucrose.

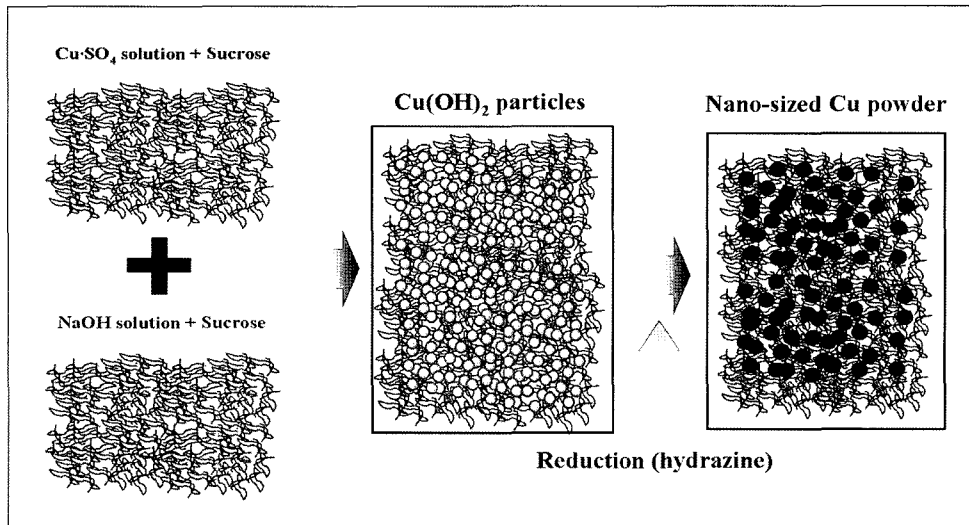


Fig. 5. Schematic diagram showing how the dispersion of Cu inside polymer network followed by chemical reduction⁷⁾.

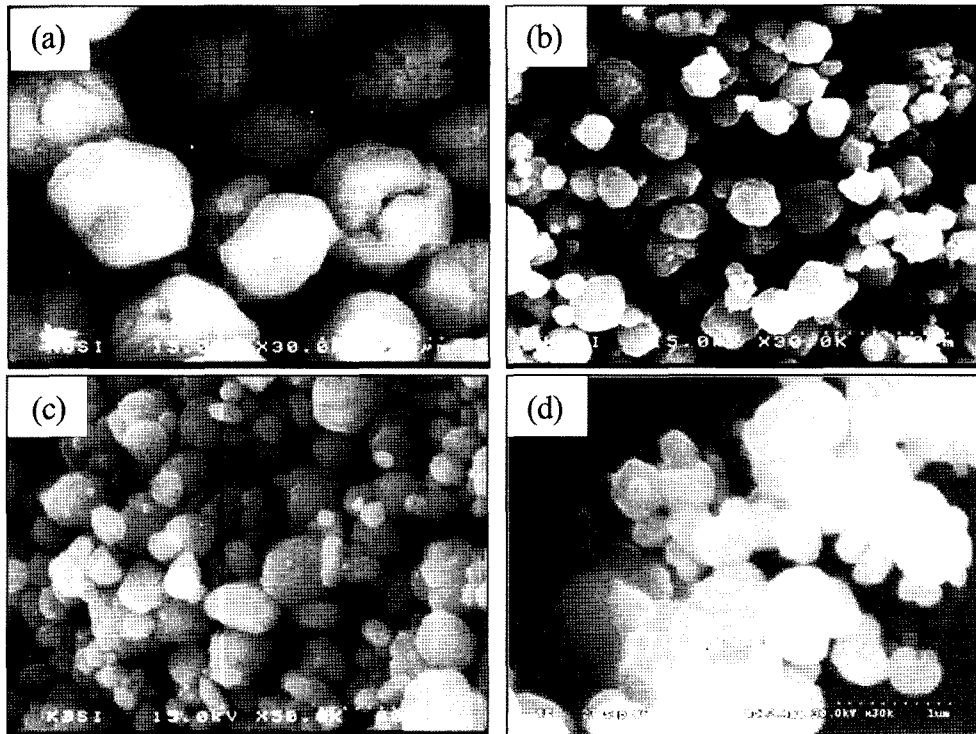


Fig. 6. SEM photographs of products generated from 0.3 M CuSO_4 with 40 ml hydrazine according to the various of dispersant at 90°C. (a) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) PEG, (c) CMC and (d) Sucrose.

Cu 입자가 형성되었으나, 입자들의 크기가 다소 키졌음을 볼 수 있다. 이는 환원반응으로 인하여 형성된 일차 입자들이 반응온도가 올라감에 따라 입자 성장이 일어난 것으로 여겨진다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이, 분산제로 피로인산 나트륨을 사용한 경우 다른 분산제와 달리 얻어진 분말의 형상이 구형이 아닌 모서리가 일부 각진 형

상을 띄고 있음을 볼 수 있다. 이는 분산제에 의한 입자의 표면전위 및 입자의 제타 전위의 변화에 의해서 환원제의 환원반응을 통하여 형성된 일차 입자사이의 상호작용력이 변화됨에 따라 반응물의 형성에 영향을 미친 것으로 사료된다. 이에 반하여 분산제를 PEG를 사용한 경우(Fig. 6(b))에는 입자의 크기가 반응온도에 거의 영향

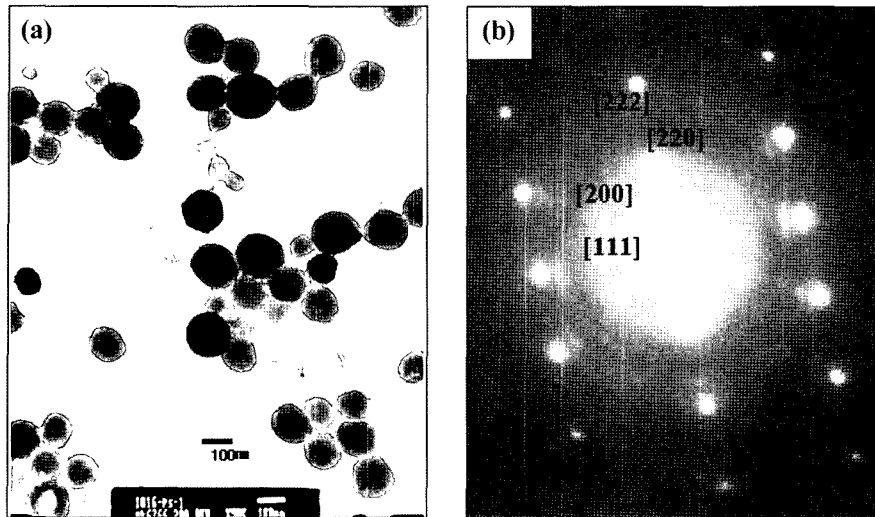


Fig. 7. TEM photographs (a) and Selected Area Diffraction (SAED) (b) of Cu powders from 0.3 M CuSO_4 with 0.03 M CMC according to 40 ml added hydrazine at 70°C .

을 받지 않는 것으로 나타났다. CMC의 경우(Fig. 6(c)), 반응온도 70°C 에 비하여 입자들이 성장되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 설명한 환원반응을 통하여 생성된 일차입자가 반응온도가 높아짐에 따라 입자성장을 하였기 때문이라 여겨진다. 이에 본 실험에서의 최적의 조건은 분산제로 CMC를 첨가된 상태에서 반응온도를 70°C 로 하였을 때 비교적 단분산 되어 있으면서 입자 크기가 작고 입도분포가 좁은 Cu분말을 얻을 수 있었으며, 이때 얻어진 분말을 TEM을 통하여 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 합성된 Cu분말이 비교적 단분산 되어 있고 입자의 크기가 대략 140 nm이었으며(Fig. 7(a)), fcc 결정구조를 가진 미세 Cu 입자가 물리적으로 서로 붙어 있는 상태의 분말로 보인다(Fig. 7(b)). 하지만, 완전 구상이면서 단분산 된 미세 Cu 분말 입자를 얻기 위해서는 분산제와 환원제의 상호작용을 규명함으로써 일차입자가 형성되는 핵생성속도를 극대화 하고 입자 성장을 억제 시키는 효과를 동시에 얻을 수 있는 최적의 조건을 찾아야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

액상 환원법으로 Cu 분말을 합성 시 친환경적인 분산제 4종류를 사용하여 Cu 분말을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 황산동 수용액에 환원제($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 첨가한 액상-환원법으로 Cu 분말 합성 시 분산제 sucrose를 제외하고는 비교적 단분산화된 Cu 분말을 얻을 수 있었다. 이는 분산제의 존재가 환원제에 의해서 생성된 Cu 일차입자의 표면에너지를 변화시켜 용액내의 작은 입자들 간 입

자 반발력을 갖게 함으로 서로 응집하려는 경향을 억제 하였기 때문인 것으로 여겨진다.

2. 분산제로 피로인산 나트륨을 사용한 경우 다른 분산제와 달리 얻어진 분말의 형상이 구형이 아닌 모서리가 일부 각진 형상을 띄고 있음을 볼 수 있었다. 이는 분산제에 의한 입자의 표면전위 및 입자의 제타 전위의 변화에 의해서 환원제의 환원반응을 통하여 형성된 일차입자사이의 상호 작용력이 변화됨에 따라 반응물의 형성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

3. 분산제로 CMC를 첨가하여 반응온도를 70°C 로 하였을 때 비교적 구상이면서 단분산 된 입자 크기(140 nm)가 작고 입도분포가 좁은 Cu분말을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. Privman, D. V. Goia, J. S. Park and E. Matijevic, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, **213**, 36-45 (1999).
2. Y. T. Yu and Y. Y Choi, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(8), (2003).
3. Q. Wnag, H. Yang, J. Shi and G. Zou, *Mater. Sci. and Eng.*, **A307**, 190 (2001).
4. X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev.*, **B35**, 9085 (1987).
5. A. R. Yavri, *Mater. Trans. JIM*, **36**, 228 (1995).
6. C. Suryanarayana, *Processing and properties of Nano crystalline Materials*, TMS, Warendale, PA (1996).
7. S. Ayyappan, G. N. Subbanna, R. Srinivasa Gopalan and

- C. N. R. Rao, *Solid State Ionics*, **84**(3-4), 271 (1996).
8. K. H. Kim, Y. B. Lee, E. Y. Choi, H. C. Park and S. S. Park, *Mater. Chem. and Phys.*, **86**, 420 (2004).
 9. S. M. Llett, A. Orrock, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey, *Phys. Rev.*, **E51**, 1334 (1995).
 10. W. C. K. Poon, J. S. Selfe, M. B. Robertson, S. M. Llett, A. D. Pirie and P. N. Pusey, *J. de Physique II*, **3**(7), 1075 (1993).
 11. A. Biffis, A. A. D'Archivio, K. Jerabek, G. Schmid and B. Corain: *Adv. Mater.*, **12**, 1909 (2000).
 12. M. Li and G. L. Messing, in *Ceramic powder Science III*, American Ceramic Society, Westerville., 129 (1990).