

무전해 도금법을 이용한 전자소재용 은-구리 복합분말의 제조

윤치호^{a,b} · 안종관^{a,*} · 김동진^a · 손정수^a · 박제신^a · 안양규^b

^a한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, ^b진양대학교 대학원 화학과

Synthesis of Ag-Cu Composite Powders for Electronic Materials by Electroless Plating Method

C. H. Yoon^{a,b}, J. G. Ahn^{a,*}, D. J. Kim^a, J. S. Sohn^a, J. S. Park^a and Y. G. Ahn^b

^aMinerals and Material Processing Division, Korea Institute of Geosciences and
Mineral Resources(KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

^bDepartment of chemistry, Konyang University, Non-San 320-711, Korea

(Received May 9, 2008; Accepted June 13, 2008)

Abstract Silver coated copper composite powders were prepared by electroless plating method by controlling the activation and deposition process variables such as feeding rate of silver ions solution, concentration of reductant and molar ratio of activation solution ($\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at room temperature. The characteristics of the product were verified by using a scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and atomic absorption (A.A.). It is noted that completely cleansing the copper oxide layers and protecting the copper particles surface from hydrolysis were important to obtain high quality Ag-Cu composite powders. The optimum conditions of Ag-Cu composite powder synthesis were $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ molar ratio 4, concentration of reductant 15 g/l and feeding rate of silver ions solution 2 ml/min.

Keywords : Ag-Cu composite powders, Electroless plating, Electronic materials, EMI shielding, Surface characteristics

1. 서 론

전도성 전자소재 및 전자파 차폐제에 주로 사용되는 금속은 은과 구리이다[1-2]. 그중에서 은을 전자소재로 사용할 경우 이온 마이그레이션(migration) 현상 때문에 회로의 간격이 10 μm 이하인 극세선 회로의 제조가 어려우며[3], 전자재료나 전자파 차폐제의 제조 단가를 상승시키는 원인이 되고 있다[4]. 이러한 문제점을 극복하기 위한 대체 재료가 구리이다. 구리는 전자소재로의 우수한 도전성을 갖고 있어 높은 신뢰성 확보가 가능하고, 이온 마이그레이션 현상이 없어 도체의 간격이 좁고 극미세선인 회로의 설계가 가능하다[4]. 또한, 열전도성이 우수하여 방열 효과가 있으며, 기판과의 접착성이 우수하고 경제성이 뛰어나고[5], 전자파 차폐제로 사용될 시 흡수손실과 반사손실이 우수하여 은의 대체 재료로 각광받고 있다[6].

하지만 구리분말은 제조시 공정이 까다로우며 구리 표면에 산화막의 발생문제로 인하여 특성이 저하되어 귀금속 분말에 비하여 수요가 한정된다[7-10].

현재까지 연구되었던 은-구리 복합분말은 크기가 10 μm 이상의 분말이 제조하였다[8, 10]. 그러나 최근 전자제품이 소형화되고 있어 소형 전자 칩 내부 차폐재로서의 활용하기위해 3 μm 이하의 복합분말을 제조를 연구하였다. 본 연구에서는 구리입자 표면의 산화막 발생을 보완하고 은분말의 제조비용을 절감하기 위하여 구리입자의 표면에 은을 코팅한 은-구리 복합분말을 제조하였다. 실험은 구리분말 표면의 산화막을 제거하고 평활하고 fresh한 표면을 얻어 코팅

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3617; E-mail : dran@kigam.re.kr]

되기 쉬운 상태로 하는 공정인 활성화 공정과 은 이온용액과 환원제를 첨가하여 코팅층을 형성하는 도금 단계로 실행하였다. 또한 실험의 변수로 활성화 용액($\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)의 몰비, 환원제의 농도 및 은 이온용액의 첨가 속도를 변화시켜 은 코팅 표면이 치밀하고 균일한 최적의 제조 조건을 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

은-구리 복합분말의 코어로 이용된 구리분말(JoinM. Co., Korea)은 순도 99.5%, 평균입도 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 의 구형분말을 사용하였다. 구리 산화막의 용해제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (KANTO CHEMICAL CO., INC., Japan, 99.5%)와 NH_4OH (JUNSEI, Japan, 28%)를 사용하였다. 은의 원료물질로 AgNO_3 (JUNSEI, Japan, 99.8%)를 일정농도 증류수에 용해하여 사용하였고, 환원제로는 $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL CO., INC., Japan, 99.5%)를 사용하였다.

실험은 구리 10 g/l를 NH_4OH 0.03~0.1 M과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.08 M 용액에서 반응시켜 구리표면의 산화막을 제거한다. 일정시간 후 환원제인 $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6$

$4\text{H}_2\text{O}$ 3.3~33.3 g/l를 첨가한 다음, AgNO_3 와 NH_4OH 용액의 주입속도를 조절하여 첨가시키면서 반응을 진행하였다. 각각의 반응 조건에서 얻어진 생성물은 증류수에 3회 세척하였고, 잔류수분은 에탄올로 3회 세척 후 오븐에서 건조하여 제거한 다음 분석을 행하였다. 그림 1은 은-구리 복합분말의 제조공정을 나타내었다.

제조된 분말의 결정상은 X-ray diffraction(RTP 300PC, Rigaku, Japan), 분말의 형상은 Scanning electron microscopy(JSM 6400, Jeol, Japan)을 이용하여 분석하였고 반응중에 용해되는 구리의 농도를 측정하기 위하여 Atomic absorption(Perkin 5100, Perkin Elmer, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 은 이온용액의 주입속도에 따른 영향

본 연구에서 구리표면에 은이 코팅되는 과정은 먼저 표면의 산화막을 제거함으로써 반응하기 쉬운 상태의 금속이 표면에 노출된다(①). 초기 은 이온이 구리와 치환반응에 의해서 은의 핵이 구리표면에 형성되고(②), 환원제와 은 이온이 반응하여 은 입자가 은 핵의 주위에서 성장(③)하게 된다. 그러므로 ①, ② 및 ③의 단계를 거쳐 은의 균일하고 치밀한 코팅층이 형성된다. 그러므로 코팅되는 은의 농도가 중요한 실험변수가 된다.

은 이온용액의 주입속도가 은-구리 복합분말의 제조 시 미치는 영향을 알아보기 위하여 주입속도를 1, 2, 4 및 8 ml/min으로 조절하여 은-구리 복합분말을 제조하였다. 각각의 조건에서 생성된 은-구리 복합분말의 SEM 분석결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서 은 이온용액의 주입속도가 변화함에 따라 제조된 은-구리 복합분말의 변화를 관찰할 수 있다. (a)는 주입속도가 1 ml/min인 경우로 복합분말의 전체적인 크기는 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 정도이며, 분말표면은 평활하고 은의 자유입자가 존재하지 않음을 관찰할 수 있다. (b)의 경우도 (a)와 비슷한 결과를 가지는 것을 알 수 있다. (c)의 경우는 은 자유입자가 생성되어 그 결과 표면이 균일하지 못하고 부분적으로 응집이 일어났음을 관찰할 수 있다. (d)의 경우에는 은 이온용액의 주입속도가 증가함에 따라 (a), (b) 및 (c)의 경우와 비교하여 많은 양의 은 자유입자가 관

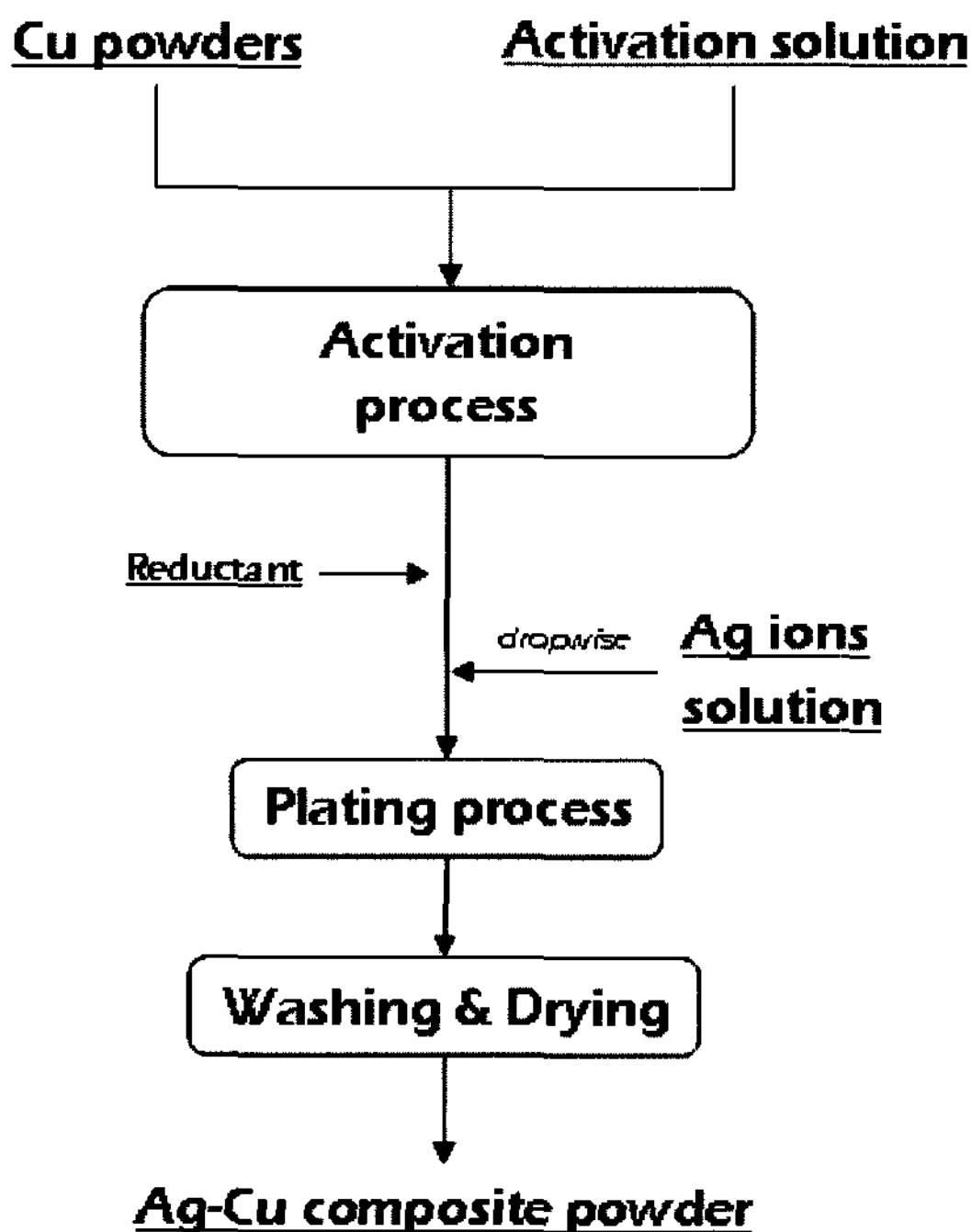


Fig. 1. Flowsheet for synthesis of Ag-Cu composite powder by electroless plating method.

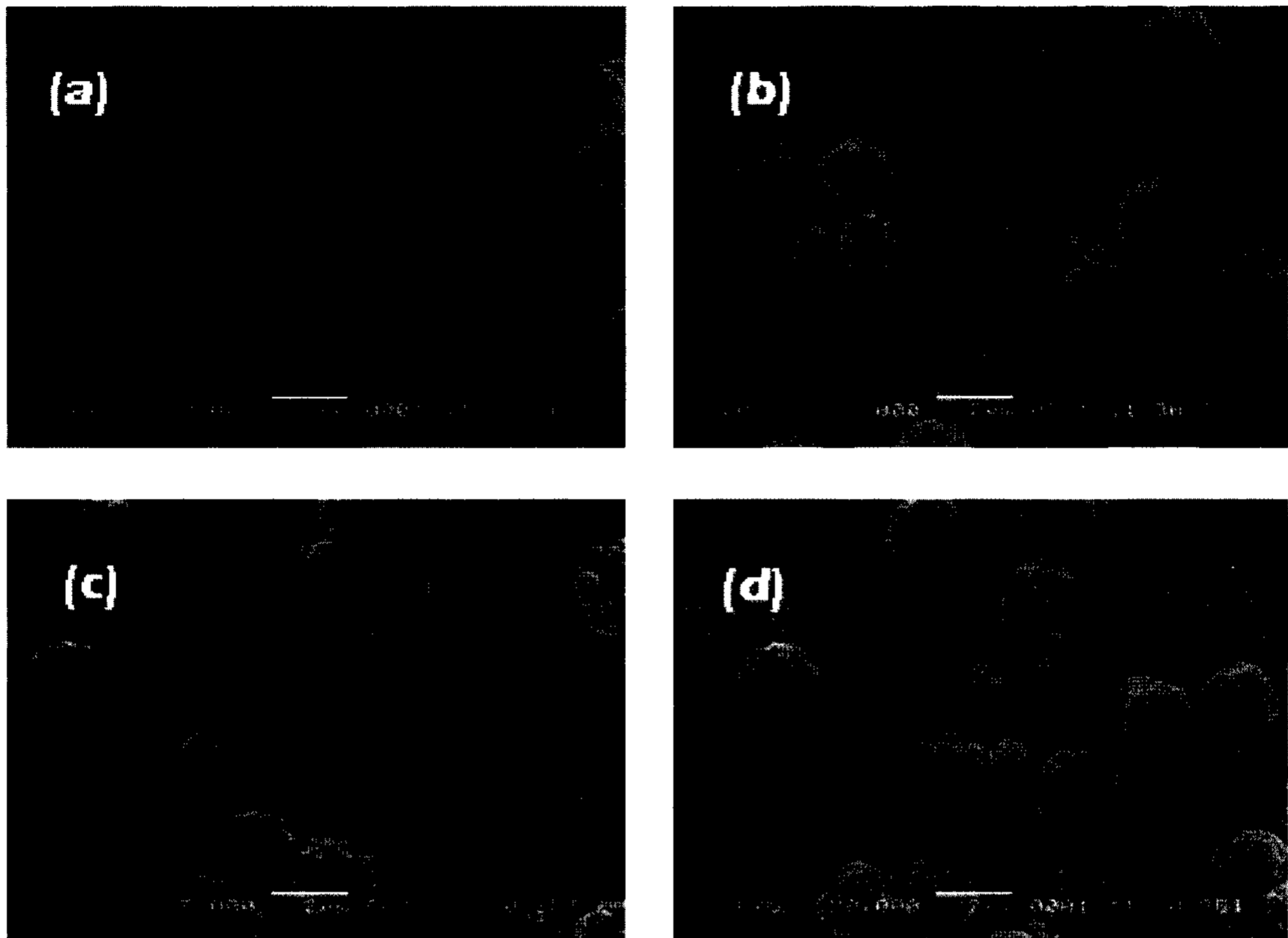


Fig. 2. SEM images of Ag-Cu composite powders at different feeding rate of silver ions solution (a) 1 ml/min, (b) 2 ml/min, (c) 4 ml/min, (d) 8 ml/min.

찰되며 표면은 고르지 못한 것을 알 수 있다. 결과적으로 주입속도가 증가함에 따라 용액에서 반응하는 은 이온의 양은 증가하게 되고 따라서 은 자유입자가 생성되었으며 코팅층의 표면이 균일하지 않음을 알 수 있다.

3.2. 환원제 농도의 영향

환원제의 농도가 은-구리 복합분말 제조시 미치는 영향을 알아보기 위하여 환원제의 농도를 3, 9, 15 및 30 g/l로 조절하여 제조된 은-구리 복합분말을 관찰하였다. 그림 3은 이때 생성된 복합분말의 SEM 분석결과이다. SEM 분석은 배율 8000(A, B, C, D) 및 19000(a, b, c, d)으로 비교하여 나타내었다.

그림 3에서 환원제의 농도가 변화함에 따라 제조된 은-구리 복합분말의 형상의 차이를 확인 할 수 있다. (A)와 (B)의 경우 분말의 부분적인 핵 성장으로 인하여 표면이 균일하지 못한 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 환원제를 첨가하지 않고 은 이온 용액을 첨가하였을 경우 확인할 수 있는 금속의 치환효과와 같은 결과를 나타낸다. (C)와 (D)의 경우

환원제의 농도가 15 g/l 이상의 경우 표면이 매우 치밀하며 평활한 것을 관찰 할 수 있다. 결과적으로 환원제의 농도가 15 g/l 이상의 경우 구리분말의 표면에 은 입자가 고르게 생성 및 성장되어 균일하고 치밀한 코팅층을 얻을 수 있었다고 사료된다.

3.3. $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 농도비의 영향

은-구리 복합분말 제조시 구리입자 표면의 산화막을 NH_4OH 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 용해시켜 제거하였다. 산화막의 제거에 사용된 NH_4OH 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 농도비에 따른 복합분말의 제조 특성을 알아보기 위해 전처리 공정으로 NH_4OH 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 몰비를 1, 2, 3 및 4로 변화에 따른 실험을 행하였다. 전처리 후 복합분말 제조조건을 환원제의 농도는 15 g/l, 은 이온용액의 첨가속도는 2 ml/min으로 동일하게 제조하였다. 그림 4와 5는 각각의 조건에서 제조한 은-구리 복합분말의 SEM 결과와 $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 몰비의 변화에 따라 용해되는 구리이온의 농도를 A.A.로 분석한 결과이다.

그림 4에서 SEM 결과를 보면 (D)를 (A)분말 결

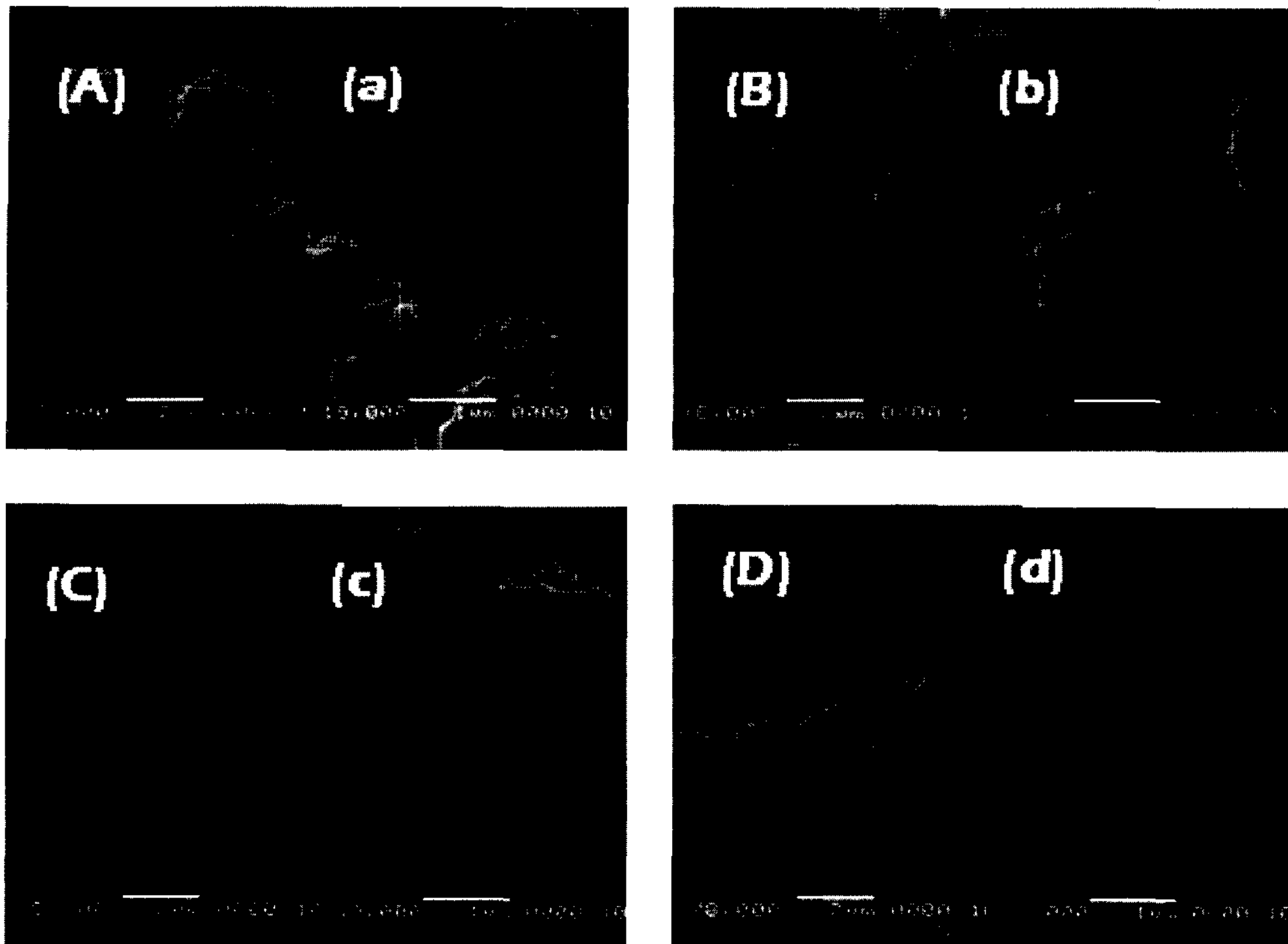


Fig. 3. SEM images of Ag-Cu composite powder at different concentration of reductant (a) 3 g/l, (b) 9 g/l, (c) 15 g/l, (d) 20 g/l.

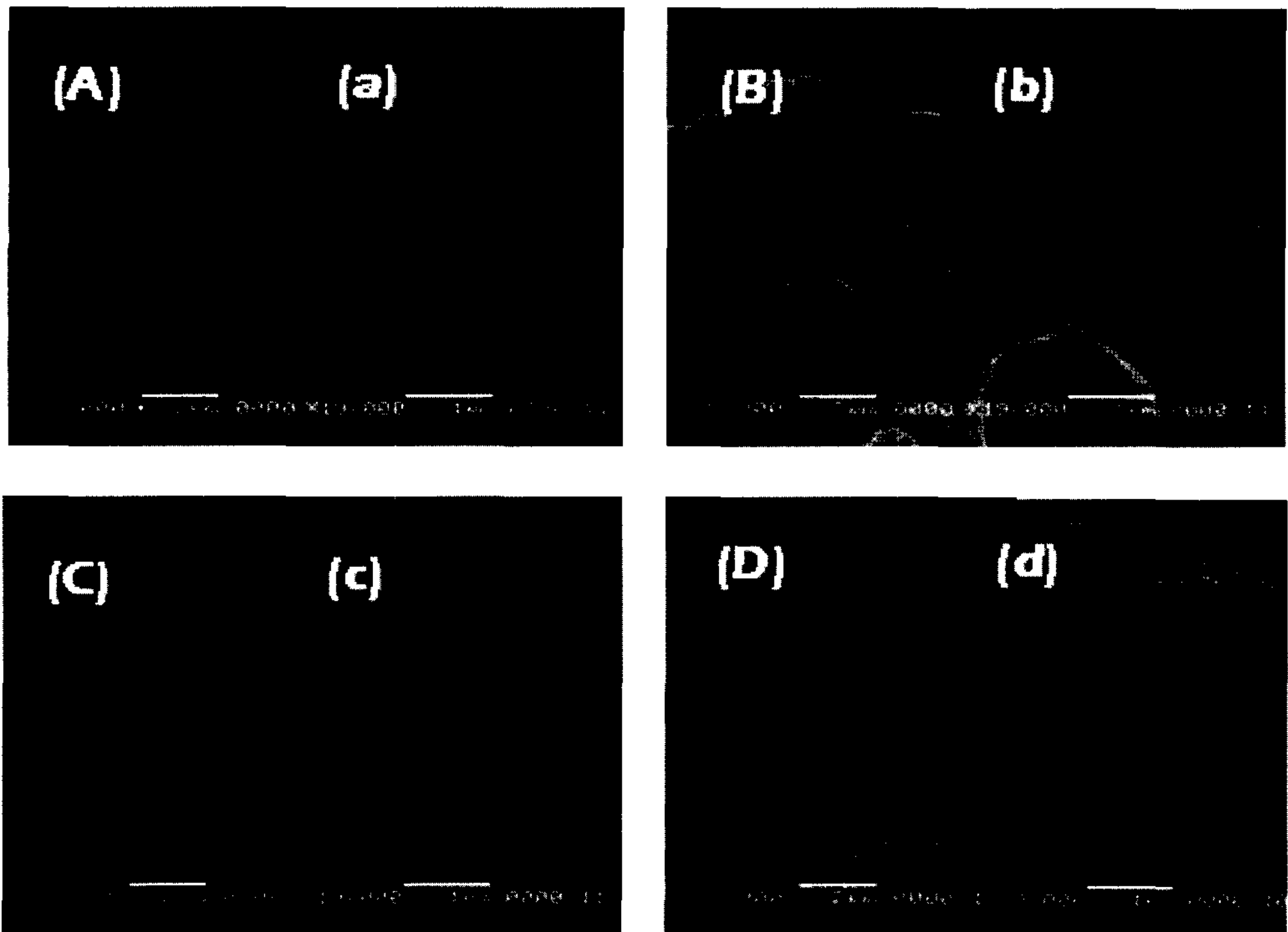


Fig. 4. SEM images of Ag-Cu composite powder at different $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ molar ratio (a) $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1, (b) $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 2, (c) $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 3, (d) $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 4.

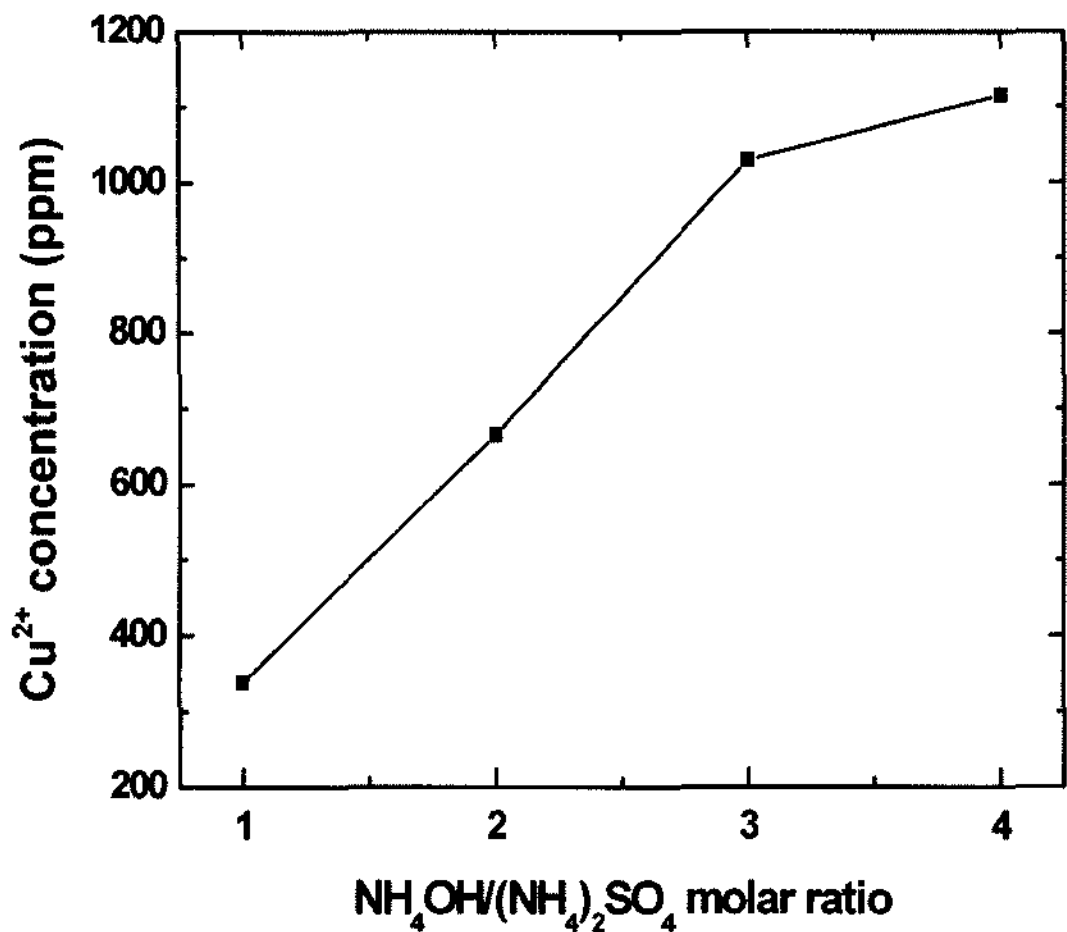


Fig. 5. Change of copper concentration in the solution after activation process at different NH₄OH/(NH₄)₂SO₄ molar ratio.

과와 비교한 결과, 은이 코팅된 분말의 표면이 평활하며 균일한 것을 확인할 수 있다. 또한 그림 5의 A.A. 분석결과에서 확인 할 수 있듯이 NH₄OH와 (NH₄)₂SO₄ 용액중에 존재하는 NH₄OH의 양이 증가할 수록 구리가 용해되어 용액에 존재하는 구리 이온의 농도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 활성화 용액의 NH₄OH의 농도가 증가함에 따라 용해되는 구리는 증가하게 되고 구리입자의 표면이 전체적으로 활성화 될 수 있다고 생각되어 진다. 결과적으로 은 입자가 구리코어의 표면에 고르게 생성되어 치밀하고 치밀한 코팅층을 얻을 수 있다고 사료된다.

3.4. 복합분말의 특성

그림 6는 제조된 은-구리 복합분말의 결정상을 확

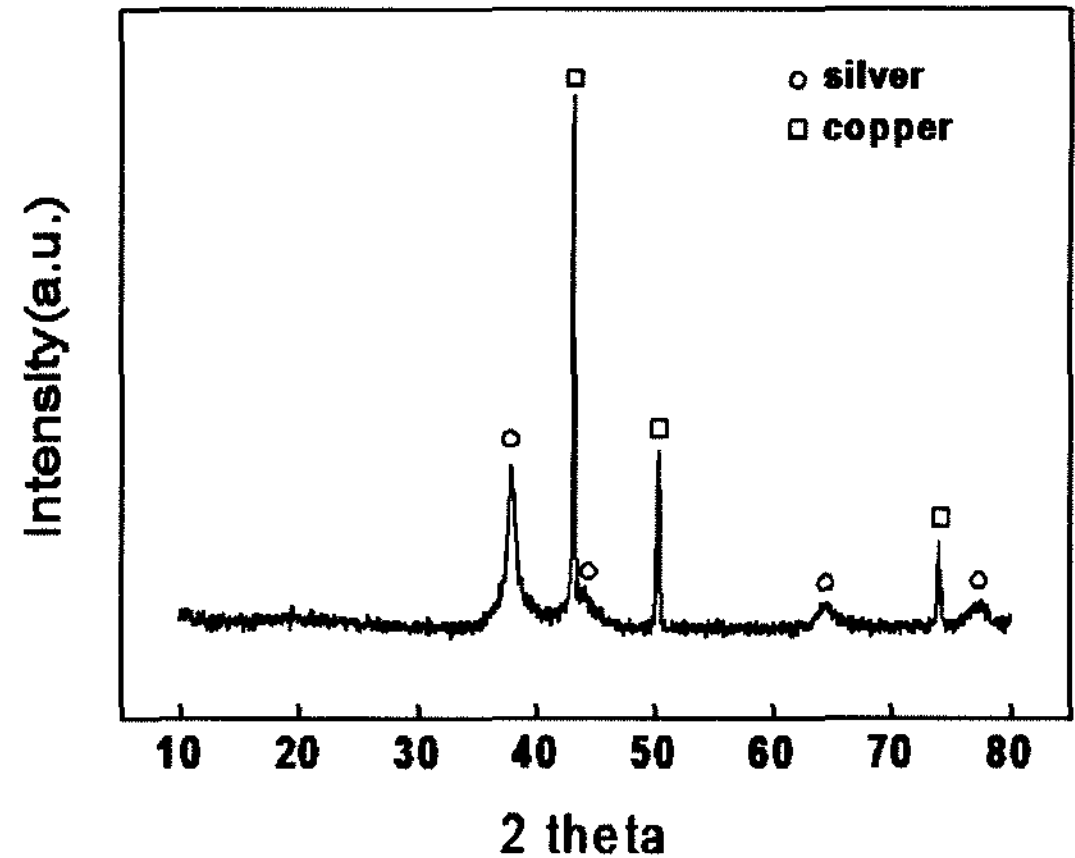


Fig. 6. XRD pattern of Ag-Cu composite powder (Cu powder : 10 g/l, Concentration of Silver : 30 wt%, C₄H₄KNaO₆ : 15 g/l, NH₄OH/(NH₄)₂SO₄ molar ratio : 4, Feeding rate of silver solution : 2 ml/min).

인하기 위하여 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

XRD 분석결과, 은과 구리의 peak이 관찰되는 것으로 보아 은과 구리의 결정상을 가진 것을 확인할 수 있다.

복합분말 단면 형상과 조성분포를 확인하기 위하여 제조된 은-구리 복합분말의 단면 SEM 사진과 조성분포의 EDX 결과를 그림 7에 나타내었다.

그림 7에서 (a)는 단면의 SEM 사진이며, (b)는 EDX 선 분석 결과이다. (a)를 보면 제조된 은-구리 복합분말의 전체적인 크기는 2.0~2.5 μm 정도로 관찰된다. 단면의 조성분포를 분석한 결과(b)를 보면 은 제조된 입자의 외곽에 존재하며, 구리는 복합분말의 코어에 존재함을 알 수 있다. 결과적으로 은 코팅층이 구리분말의 표면에 약 100~300 nm의 두께로

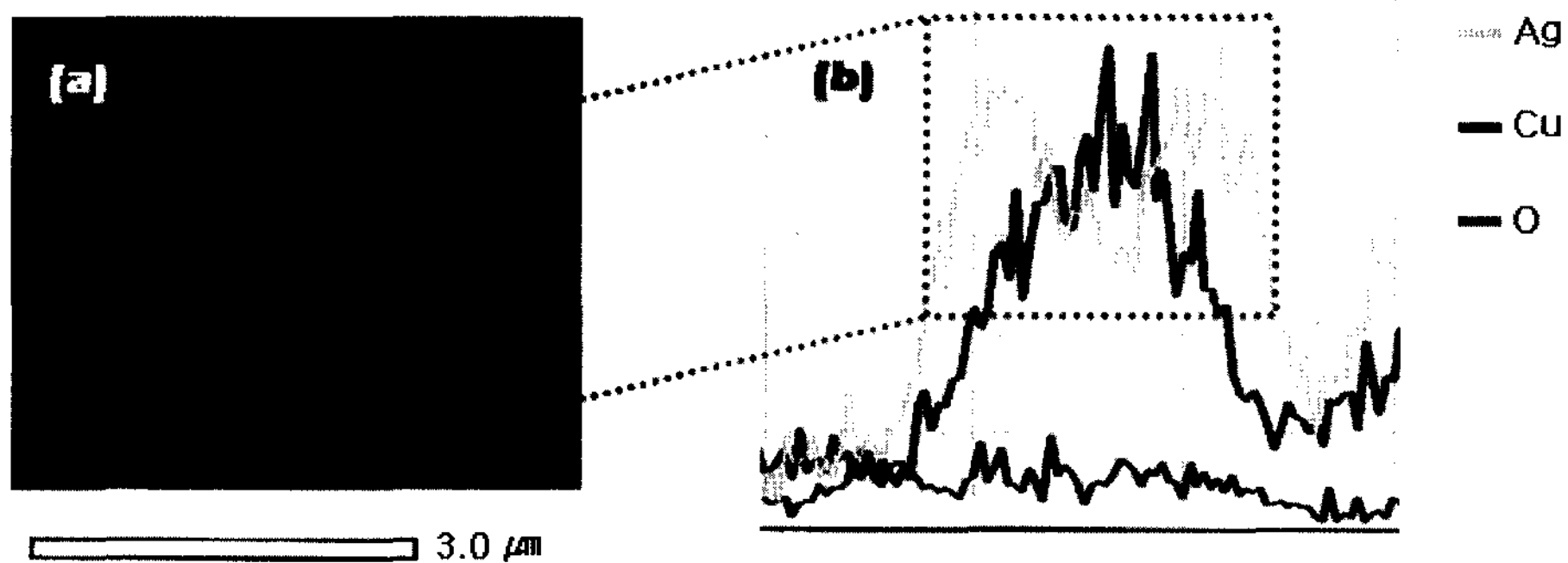


Fig. 7. Cross section and EDS data of Ag-Cu composite powder obtained (Cu powder : 10 g/l, Concentration of Silver : 30 wt%, C₄H₄KNaO₆ : 15 g/l, NH₄OH/(NH₄)₂SO₄ molar ratio : 4, Feeding rate of silver solution : 2 ml/min).

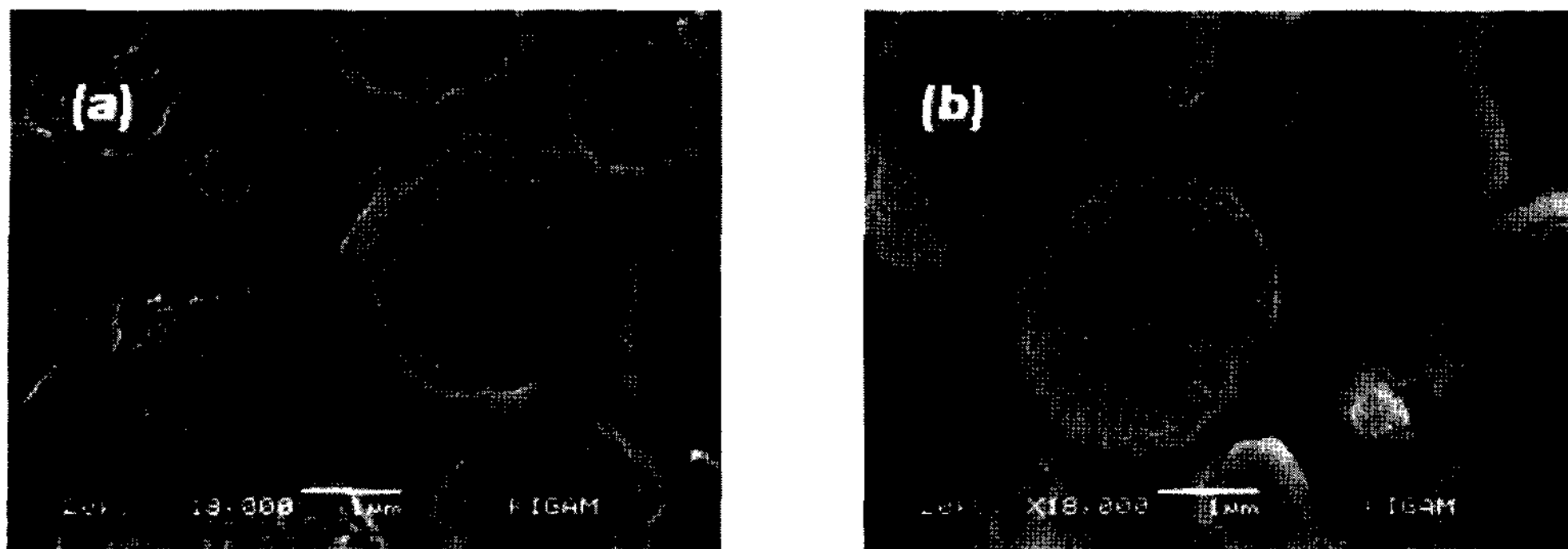


Fig. 8. Cross section of Ag-Cu composite powder obtained after etching (a) 5% H_2SO_4 , (b) 1% HNO_3 .

형성된 것을 확인 할 수 있다.

제조된 은-구리분말의 단면을 자세히 조사하기 위하여 5% H_2SO_4 용액(구리 에칭액)으로 코어로 사용된 구리분말만을 부식시켜 은과 구리의 경계면을 확인하고, 또한 1% HNO_3 용액(은 및 구리 에칭액)에서 은과 구리의 용해도의 차이에 따른 경계면을 조사하기 위하여 두 가지 조건에서 에칭한 후의 복합분말의 단면을 그림 8에 나타내었다.

그림 8에서 알 수 있듯이 제조된 복합분말의 전체적인 크기는 2.0~2.5 μm 정도로 관찰되며 코팅층의 두께는 200 nm 정도이고, 치밀하며 균일한 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

무전해 도금법을 이용하여 은-구리 복합분말의 제조시 은 이온 용액의 주입속도를 2 ml/min 이하로 첨가하였을 경우 유리 은 입자(silver free particle)가 없는 복합분말을 제조할 수 있었다. $NH_4OH/(NH_4)_2SO_4$ 의 농도비 및 환원제의 농도를 조절함으로써 코팅층이 일정하고 조밀한 복합분말을 제조할 수 있었다. 본 연구에서 은-구리 복합분말 제조시 최적의 조건은 구리분말은 10 g/l, 은의 농도는 50 g/l, 은 이온 용액의 주입속도는 2 ml/min, 환원제(potassium sodium tartrate)는 15 g/l, 그리고 $NH_4OH/(NH_4)_2SO_4$ 의 몰비는 4의 조건에서 실험한 경우 코팅층이 치밀하며 균일한 은-구리 복합분말을 제조할 수 있었다. 이때 제조된 복합분말의 크기는 2~2.5 μm 정도이며, 은

코팅층의 두께는 약 200 nm 정도이다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '귀금속 자원 고부가가치화 복합기술 개발'과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] K. S. Yun, Y. C. Park, B. S. Yang, H. H. Min and C. W. Won: J. Korean Powder Metall. Inst., **12** (2005) 56 (Korean).
- [2] S. Y. Park, T. W. Yoon, C. H. Lee, I. B. Jeong and S. H. Hyun: Powder Metall. World Congress, (2006) 1076.
- [3] V. Privman, D. V. Goia, J. S. Park and E. Matijevic: J. Colloid Interface Sci., **213** (1999) 36.
- [4] Y. T. Yu and Y. Y. Choi: Kor. J. Mater. Res., **13** (2003) 524.
- [5] Y. M. Park, H. H. Jin, S. R. Kim, H. C. Park and S. Y. Yoon: Kor. J. Mater. Res., **14** (2004) 790.
- [6] A. M. Litman, D. M. Staggs and N. E. Fowler: Technical papers, Regional Tech. Conf (1982) 127.
- [7] D. Russev, D. Raclev, S. Kava: J. Met. Finish. **81** (1983) 27.
- [8] N. Koto, J. Yukawa and T. Moro: US Patent No. 4,652,465 (1987).
- [9] T. Hayashi: US Patent No. 5,178,909 (1993).
- [10] X. Xu, X. Luo, H. Zhuang, W. Li and B. Zhang: Mat. Letter., **57** (2003) 3987.