

아산화동과 황산간의 고속 화학반응에 의한 미세 Cu 입자의 합성과 삼본밀에 의한 분산성 개선

오상주 · 이종현[†] · 현창용
서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of Cu Nanoparticles through a High-Speed Chemical Reaction between Cuprous Oxide and Sulfuric Acid and Enhancement of Dispersion by 3-Roll Milling

Sang Joo Oh, Jong-Hyun Lee[†] and Chang-Yong Hyun

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received December 23, 2016: Corrected December 26, 2016: Accepted December 29, 2016)

초 록: 도전 페이스트의 필러로 사용되기 위한 미세 Cu 입자를 제조하기 위하여 아산화동 분말과 황산간의 고속 화학 반응을 이용한 증류수 기반의 습식 공정으로 Cu 입자의 합성을 실시하였다. 7°C에서 48%의 황산과 30 g의 Cu₂O를 사용한 조건에서 미반응 Cu₂O 입자들이 제거되면서 입자들간의 응집이 개선된 순수 Cu 나노입자들이 제조되었다. 이후 최적 첨가제의 선택을 통하여 입자들간의 응집이 가장 억제된 224 nm 크기의 Cu 입자들을 제조할 수 있었다. 이러한 미세 Cu 입자 시료에서는 응집된 형태의 조대 입자들이 다소 존재하였고 입자들간의 연결부도 일부 관찰되었으나, 삼본밀을 사용한 레진 포몰레이션과의 혼합 후에는 응집된 형태의 조대 입자들이 파괴되고 입자들간의 연결부들이 탈착되어 입자들의 응집이 풀리는 거동을 관찰할 수 있었다.

Abstract: With the aim of using a filler material in a conductive paste, fine Cu nanoparticles were synthesized through the high-speed chemical reaction between cuprous oxide (Cu₂O) powder and sulfuric acid in distilled water. Under external temperature of 7°C, sulfuric acid concentration of 48%, and Cu₂O amount of 30 g, the Cu₂O particles were eliminated and slightly aggregated Cu nanoparticles were synthesized. Furthermore, Cu nanoparticles of 224 nm, in which the aggregation between particles was obviously much suppressed, were synthesized with the choice of an additive. In the particle sample, occasionally there are coarse particles formed by the aggregation of fine nanoparticles and weak linkages between the nanoparticles. However, the coarse particles were destroyed and the linkages were broken after mixing with a resin formulation, indicating the behavior of untangling the aggregation between nanoparticles.

Keywords: Cu nanoparticle, filler, high-speed synthesis, aggregation, 3-roll milling

1. 서 론

도전성 접착제(conductive adhesive)는 1950년대부터 전자 산업에 사용된 이후 지금까지도 매우 다양한 용도로 지속적으로 사용되고 있는 복합 소재로서 앞으로 펼쳐질 플렉서블(flexible) 전자모듈 시장을 통해 그 사용량이 더욱 늘어날 것으로 기대된다.¹⁻⁶⁾ 도전성 접착제는 무게 비율로 70~80% 정도가 첨가되는 입자형 필러(filler) 소재에 의해 그 가격이 결정된다고 할 수 있는데, 우수한 전기전

도도와 내산화 특성을 가져 대표 필러소재로 사용되는 은(Ag) 입자는 높은 소재 원가로 인해 차세대 도전 필러소재로는 커다란 약점을 지니고 있는 상황이다. 즉, Ag 필러를 대체할 수 있는 저가형 필러소재가 개발된다면 가격 경쟁력을 기반으로 향후 플렉서블 전자모듈 시장에서 활발한 적용이 기대된다고 하겠다.

구리(Cu)는 은과 유사한 전기전도도를 가지지만, 그 원가는 1/60 가량이나 저렴한 소재여서 은을 대체하기 위한 필러소재로 최우선적인 후보이다. 하지만 상온에서도

[†]Corresponding author
E-mail: pljh@snut.ac.kr

© 2016, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대기 중 산소와 습기에 의해 자발적으로 진행되는 산화로 인해 장기 보관성에 문제가 있으며, 접착제의 대기 중의 가열 경화과정 과정에서 급속하게 표면 산화층을 형성하게 되므로 이에 대한 대책이 필요하다.⁷⁻¹⁰⁾

저렴한 Cu 입자를 사용하면서도 산화를 억제시키기 위한 대표 방안으로는 Cu 입자 표면을 Ag로 코팅한 core-shell 구조 Ag 코팅 Cu 입자의 사용을 들 수 있다.^{3,8-10,11-19)} 일례로 Ag 코팅 Cu 필러입자를 함유하는 도전 페이스트는 질소 분위기에서 경화 시 $7.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기전도도를 나타내거나,³⁾ 실란 커플링제(silane coupling agent)를 사용한 표면 코팅과 같이 적절한 필러 표면 처리법의 사용을 통해 대기 중에서 경화 후 $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 수준의 전기전도도를 나타내는 것으로 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 따라서 높은 전도도 및 장기 신뢰성 특성을 요구하는 적용분야 외에는 Ag 코팅 Cu 필러입자의 적용이 향후 크게 증가될 것으로 기대된다. 특히 서브 마이크론급 Ag 코팅 Cu 필러입자의 경우 소량 첨가 시 페이스트의 점도를 증가시키지 않는 점도 감소제(viscosity reducer)의 역할을 수행할 수 있어 인쇄성이 담보되는 점도 기준에서 보다 많은 필러량을 첨가할 수 있는 기회를 제공하게 된다. 따라서 서브 마이크론(sub-micron)급 필러입자의 적용 시 마이크론급 입자와의 최적 조합을 통하여 첨가 필러량의 최대화를 통한 페이스트의 열전도도 향상을 도모할 수 있다. 아울러 최근 들어 활발히 연구되고 있는 펄스빔 소결(pulsed light sintering)법 역시 수십~수백 nm급의 Cu 입자를 사용하고 있다.^{20,21)}

본 연구에서는 상기와 같은 적용을 고려하여 아황산동(cuprous oxide, Cu_2O) 분말과 황산(H_2SO_4)간의 반응을 이용한 습식 공정으로 100~300 nm급 미세 Cu 입자의 합성을 실시하였다. 기존의 다양한 Cu 입자 합성 연구가 1 μm 이상의 입자를 합성하거나 100 nm 미만의 입자를 합성하고, 고가의 용매를 사용하거나 장시간의 반응을 실시한 반면,²²⁻²⁴⁾ 본 연구에서의 Cu 입자 합성은 증류수(DI water) 기반에서 수분 내에 반응이 종료되는 특성을 나타내므로 생산성 및 가격 경쟁력이 매우 우수한 Cu 입자 합성법으로 고려된다.

2. 실험방법

2.1. Cu 나노입자 합성

본 연구에서는 증류수 용매 기반에서 황산(95%, Samchun Pure Chemicals Co., Ltd.)과의 고속 반응을 위한 Cu 전구체로 아산화동(95%, Junsei Chemical Co., Ltd.)을 사용하고, 젤라틴(gelatin, $\text{C}_{102}\text{H}_{151}\text{O}_{39}\text{N}_{31}$, 99.97%, Duksan Pure Chemicals Co., Ltd.)을 비롯한 다양한 첨가제를 사용하여 미세 Cu 입자 합성을 실시하였다.

350 mL의 증류수에 50 g의 Cu_2O 와 0.4 g의 젤라틴을 혼합한 용액에 24% 농도로 희석시킨 황산 100 mL를 부은 후 혼합용액을 휘저으며 균일한 화학 반응을 유도하

였다. 실제 화학 반응은 수분 이내에 완료되는 것으로 관찰되었으나, 충분한 반응 후 재형성 있는 결과들을 확보하기 위하여 반응 유지시간은 15분으로 설정하였다. 또한 반응 시스템의 외부 온도는 상온(25°C) 또는 7°C로 유지하였고, 이후 보다 최적의 반응 조건을 설정하기 위하여 희석 황산의 농도를 변화시키거나 Cu_2O 및 젤라틴의 양을 변화시켜 보았다. 마지막으로 최적으로 설정된 화학 반응 조건에서 합성 Cu 입자간의 응집(aggregation)을 억제시키기 위한 첨가제로 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, Mw=10,000, Sigma Aldrich), 덱스트린(dextrin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)- H_2O , Samchun Pure Chemicals Co., Ltd.), 아라빅검(arabic gum, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{13}$, Samchun Pure Chemicals Co., Ltd.), 디-솔비톨(d-sorbitol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, 97%, Samchun Pure Chemicals Co., Ltd.) 등을 첨가하여 최종 생성되는 Cu 입자의 최적화를 유도하였다.

2.2. 합성 나노입자의 분석

합성 직후 나노입자의 크기 및 형상 관찰과 상분석을 위해 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7500F, JEOL Ltd.) 관찰 및 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, D8 Focus, Bruker AXS GmbH) 분석을 실시하였다. 이러한 분석을 위한 건조 분말은 합성 직후의 용액을 7,000 rpm 속도의 원심분리를 실시하여 상층액을 따라내고, 에탄올(ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%, Samchun Pure Chemicals Co., Ltd.)을 투입하여 세척하는 과정을 3회 반복한 다음 저진공 오븐 내에서 상온 건조하였다.

최적 조건에서 합성된 Cu 입자는 에폭시(epoxy) 기반의 레진 포몰레이션(resin formulation)과 7:3의 무게비로 혼합하여 페이스트로 제조하였다. Cu 입자와 레진 포몰레이션과의 혼합에는 자전-공전 혼합기(Paste mixer, PDM-300, Dae Wha Tech Co., Ltd.)와 삼본밀(3-roll mill, Nano D, Nano Technology Co., Ltd.)을 사용했는데, 혼합기 사용 시 자전 및 공전 속도는 각각 800 rpm이었으며, 30초간 혼합을 실시하였다. 제조된 페이스트는 150°C에서 30분간 경화시킨 후 그 단면을 연마하여 주사전자현미경 관찰을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 50 g의 Cu_2O 및 0.4 g의 젤라틴 첨가 조건에서 24%의 황산을 반응할 경우 외부 온도 변화에 따른 합성 입자들의 형상 및 응집 변화 결과이다. 상온에서 반응을 실시한 경우(Fig. 1(a)) 반응하지 않은 Cu_2O 입자(매끈한 표면의 다각형 입자)들과 더불어 반응 생성물 입자들이 동시에 관찰되었으나, 입자들간의 응집이 매우 심한 결과가 관찰되었다. 반면에 7°C에서 반응을 실시한 경우(Fig. 1(b))는 반응하지 않은 Cu_2O 입자들과 반응 생성물 입자들이 동시에 관찰된 결과는 동일하였으나, 입자들간

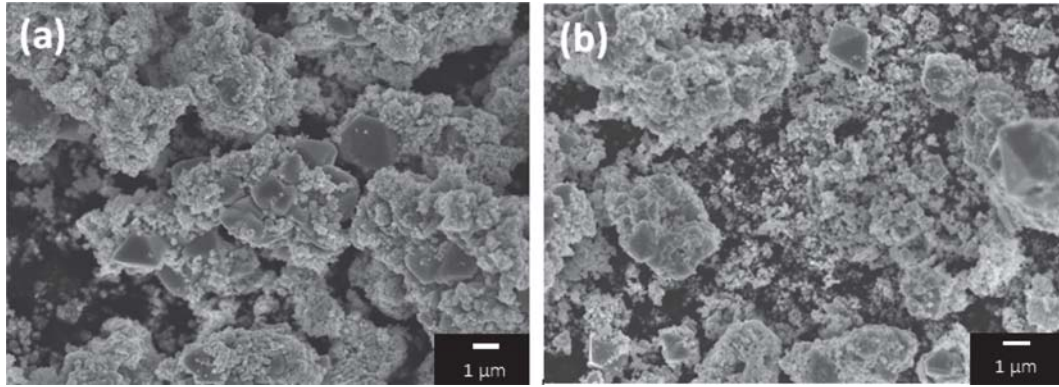


Fig. 1. In the addition of 50 g Cu₂O and 0.4 g gelatin, SEM images of nanoparticles synthesized by the reaction with 24% H₂SO₄ as a function of external temperature: (a) room temperature and (b) 7°C.

의 응집은 상대적으로 덜한 결과가 관찰되었다. 또한 두 시료 모두 Cu₂O 입자와 순수 Cu로 보이는 합성 미세 입자간의 응집이 지배적으로 관찰된 반면, 합성 미세 입자들간의 응집은 상대적으로 심하지 않았다. 따라서 상기 Cu₂O 입자와 합성 미세 입자간의 응집은 불균일 핵생성 (heterogeneous nucleation) 및 성장 기구를 통해 이루어진 것으로 분석되는데, 온도의 증가는 환원반응의 속도를 증가시켜 보다 빠른 시간에 Cu 원자의 농도를 핵생성 수준으로까지 높임으로써 불균일 핵생성을 위한 임계 핵생성 장벽(critical nucleation barrier) ΔG*를 낮추고, 결국 불균일 핵생성 및 성장 속도를 높임으로써 Cu₂O 입자와 합성 미세 입자간의 응집을 가속시키는 것으로 해석된다.²⁵⁾ 실제 24%의 희석 황산을 장입한 직후 상온에서 반응시킨

혼합용액의 온도는 발열 반응에 의해 35°C에 이른 반면에 7°C에서 반응시킨 혼합용액의 온도는 18°C에 불과하였다. 입자들간의 지나친 응집은 이후의 Ag 코팅 및 페이스트 제조를 위한 레진 포물레이션 혼합 과정에서 큰 문제로 작용하게 되므로 이후의 Cu 입자 합성 반응들은 생성 입자들간의 응집을 최소화시키기 위하여 7°C에서 실시하였다. 아울러 미반응한 Cu₂O 입자들을 줄이기 위해 황산의 농도를 더욱 높여 Cu 입자 합성 반응들을 실시하고자 하였다.

Fig. 2는 7°C의 외부 온도에서 황산 농도의 변화에 따른 합성 입자들의 형상 및 응집 변화와 XRD 결과이다. 황산의 농도가 24%인 경우(Fig. 2(a))에 비해 48%인 경우(Fig. 2(b))에서 미반응 Cu₂O 입자들이 크게 감소하면서

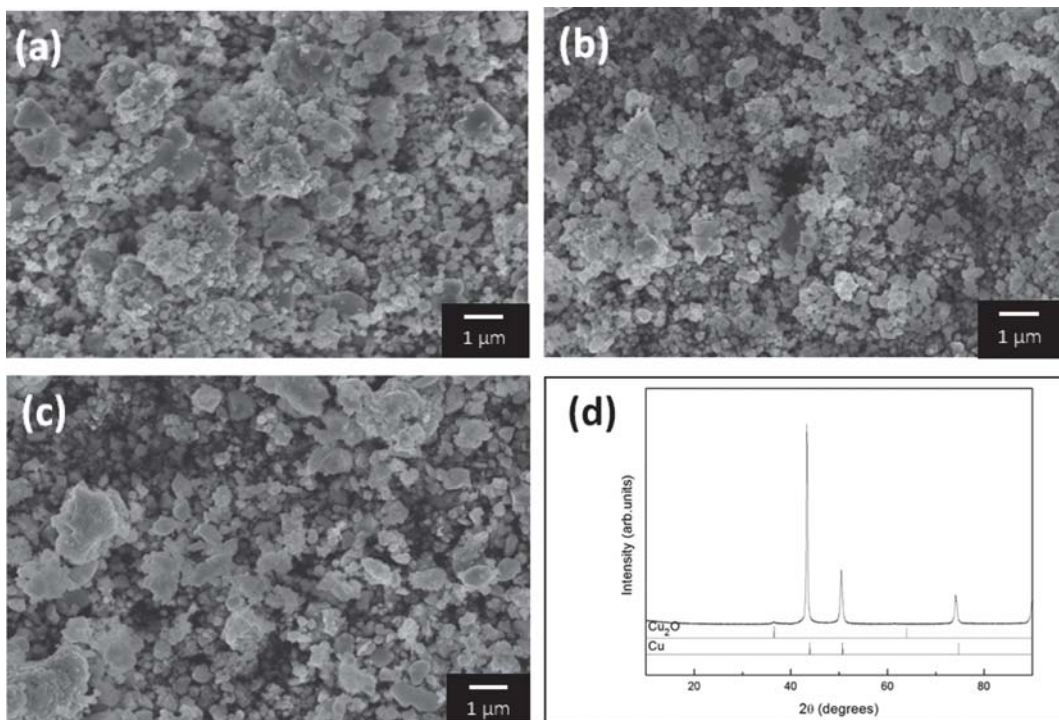


Fig. 2. Under external temperature of 7°C, SEM images of nanoparticles synthesized at different sulfuric acid concentrations and an XRD result: (a) 24%, (b) 48%, (c) 72%, and (d) XRD result of nanoparticles formed at the concentration of 48%.

입자들간의 응집이 덜한 결과가 관찰되었다. 그러나 황산의 농도가 72%인 경우(Fig. 2(c))에서는 미반응 Cu_2O 입자들이 거의 관찰되지 않았으나, 입자들간의 응집은 다소 증가한 결과가 관찰되었다. 혼합용액의 온도 및 pH값을 측정한 결과, 24%의 희석 황산을 장입한 직후 혼합용액의 온도 및 pH는 18°C 및 1.26였던 반면, 48%의 희석 황산을 장입한 직후에서는 23°C 및 0.45였고, 72%의 희석 황산을 장입한 직후에서는 32°C 및 0.22였다. 즉, 황산의 농도가 증가할수록 혼합용액의 온도는 증가하고 pH는 감소하는 경향이 명확히 관찰되었다. 이상의 사실들로부터 미반응 Cu_2O 입자들의 양 변화 및 입자들간의 응집 정도 변화 결과를 해석하면 다음과 같다. 황산 농도가 초기 24% 정도인 수준에서는 앞서 논의된 바와 같이 황산의 부족으로 과도한 미반응 Cu_2O 입자들의 잔존과 불

균일 핵생성 및 성장 거동 기구에 의한 입자들간의 과한 응집이 관찰되었으나, 황산의 농도가 48% 수준으로 진해지면 미반응 Cu_2O 입자들이 크게 감소하게 되고, 이에 따라 순수 Cu로 보이는 합성 미세 입자들이 균일 핵생성 (homogeneous nucleation) 및 성장 기구로 전환되어 생성되어질 것이다. 이때 초미세 입자로부터 보다 큰 입자로 성장하는 과정에서 입자간의 접촉과 환원된 순수 Cu 원자들의 지속적인 공급은 입자들간의 응집을 야기하게 된다. 이 경우 용액의 온도 상승은 입자간의 접촉 확률을 증가시키고, 환원된 Cu 원자들의 공급을 증가시키게 되므로 입자들간의 응집을 보다 촉진시키는 결과를 유발하게 될 것이다. 이에 따라 황산의 농도를 72% 수준으로 증가시킨 경우 미반응 Cu_2O 입자들을 거의 제거되지만, 환원 반응이 폭발적으로 진행되면서 용액의 온도가 더욱 상승

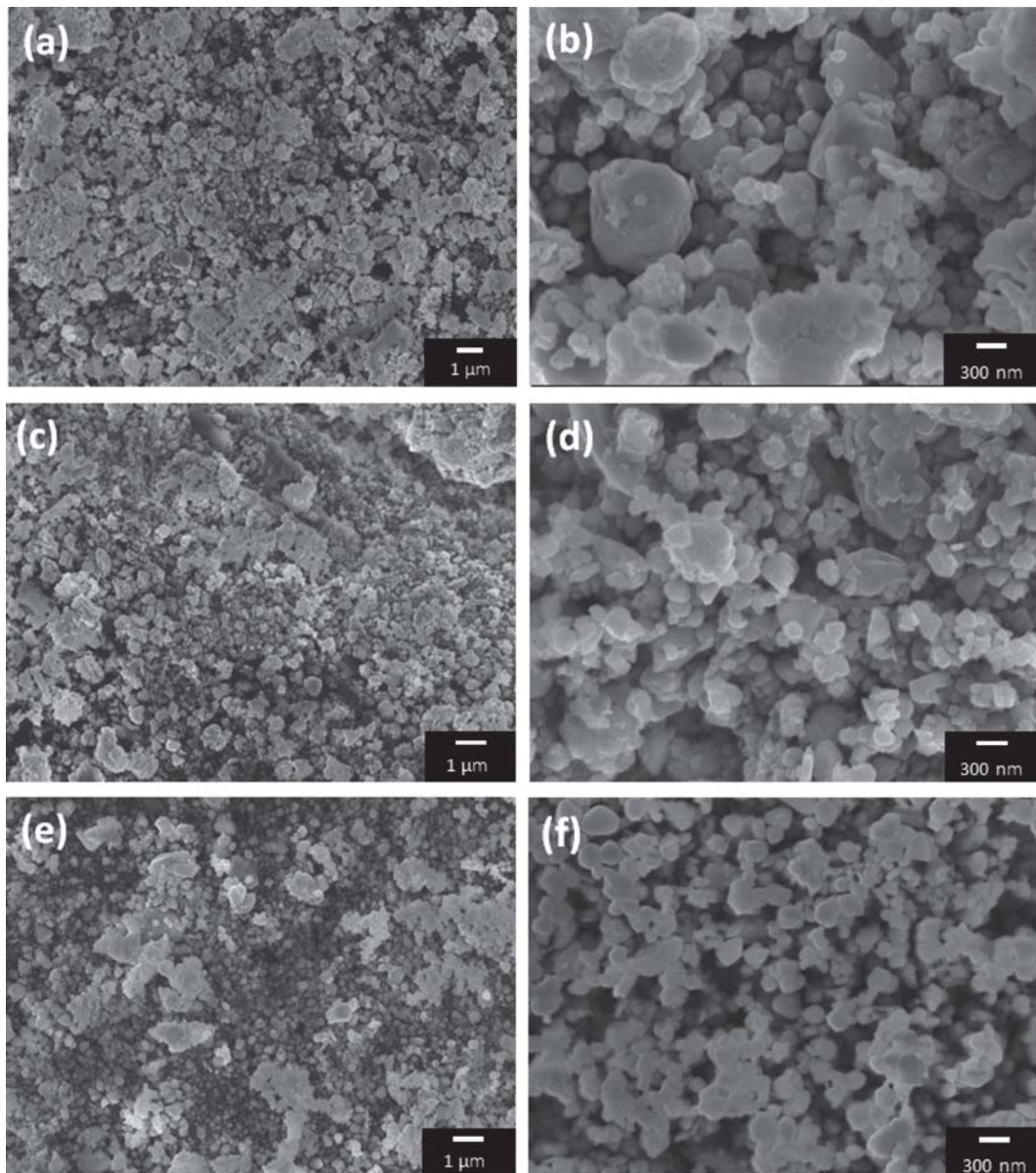


Fig. 3. Under external temperature of 7°C and sulfuric acid concentration of 48%, SEM images of nanoparticles synthesized at different Cu_2O amounts: (a, b) 50 g, (c, d) 40 g, and (e, f) 30 g.

하므로 생성 입자들간의 응집은 더욱 심해지게 된다.

48%의 황산으로 반응시킨 시료의 XRD 결과를 Fig. 2(d)에 나타내었다. 예상했던 바와 같이 극미량의 Cu₂O 상이 검출되어 미반응 Cu₂O 입자들이 미량 잔존하고 있었으나, 확인한 Cu 피크(peak)의 검출로부터 생성된 미세 입자들은 순수 Cu 상임을 확인할 수 있었다. 고속의 화학 반응으로 인한 입자간의 응집을 완전히 막기는 매우 어려우나 이를 최소화시키는 반응법을 확보하고자 향후 반응부터는 48%의 희석 황산을 사용하였고, 미량의 미반응 Cu₂O 상은 Cu₂O 첨가량을 줄이는 방법으로 제거하고자 하였다.

Fig. 3은 7°C의 외부 온도 및 48% 황산 농도에서 Cu₂O 양 변화에 따른 합성 입자들의 형상 및 응집 변화 결과이다. 50 g의 Cu₂O 양 조건(Fig. 3(a, b))에는 직경 700 nm가 넘는 상대적으로 조대한 크기의 입자들이 다수 관찰되는 반면, 40 g의 Cu₂O 양 조건(Fig. 3(c, d))에서는 조대한 Cu 입자들이 대부분 사라지면서 생성 Cu 입자의 평균 입도가 눈에 띄게 감소한 결과를 관찰할 수 있었다. 또한 Cu₂O 양을 30 g까지 감소시킨 경우(Fig. 3(e, f))에서는 생성 Cu 입자들의 평균 입도가 더욱 감소하면서 균일해지는 결과를 얻을 수 있었다. 전구체로 사용된 Cu₂O 분말의 양 감소는 용액 내 단위 부피당 생성되는 Cu 원자수를 낮추는 한편 단위 시간당 반응양을 감소시켜 용액의 온도 상승을 억제시키므로 입자들간의 응집 및 입자 성장을 억제시키는 결과를 야기하게 될 것이다.

Fig. 4는 7°C의 외부 온도 및 48% 황산 농도에서 30 g의 Cu₂O 첨가 시 합성된 입자의 XRD 결과이다. 앞서 Fig. 2(d)의 XRD 결과와는 달리 Cu₂O 상 피크가 전혀 관찰되지 않아 반응하지 않은 Cu₂O 입자가 거의 잔존하지 않음을 재확인할 수 있었다. 한편 Cu₂O 양을 30 g까지 감소시킨 경우에서도 생성 Cu 입자들간의 응집은 쉽게 관찰되었는데, 이들간의 응집을 최소화시키기 위해 이후의 반응에서는 젤라틴 첨가제의 양 조절과 첨가제의 변화를 실시해 보았다.

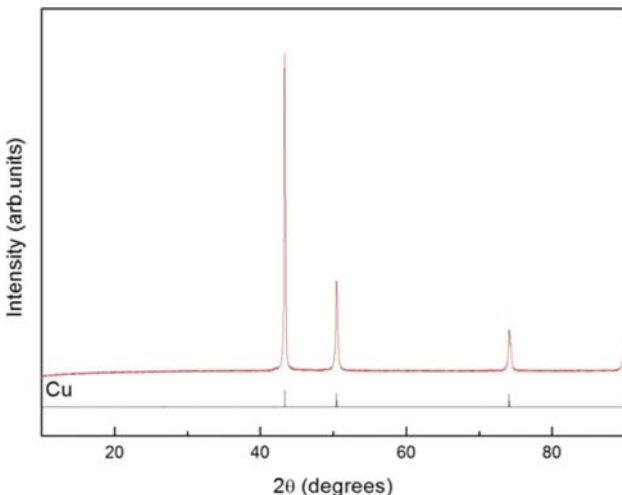


Fig. 4. XRD result measured with the powder of figure 3(e, f).

시해 보았다.

Fig. 5는 7°C의 외부 온도 및 48% 황산 농도에서 30 g의 Cu₂O 첨가 시 젤라틴 첨가량 변화에 따른 생성 Cu 입자들의 형상 및 응집 변화 결과이다. 기존 0.4 g의 젤라틴 첨가량 조건(Fig. 5(a, b))에 비해 0.8 g 조건(Fig. 5(c, d))에서 다소간의 입자간 응집이 관찰되었지만, 생성 Cu 입자간의 응집이 크게 개선된 결과를 관찰할 수 있었다. 이 경우 생성된 Cu 입자의 평균 크기는 136 nm로 측정되었다. 이러한 결과는 캡핑제(capping agent)로 첨가된 젤라틴의 양을 최적화시킬 경우 생성 Cu 입자간의 응집이 크게 개선될 수 있음을 잘 보여준다. 한편 젤라틴의 양을 1.2 g 및 1.6 g으로 증가시킨 경우(Fig. 5(e-h))에서는 오히려 생성된 Cu 입자간의 응집이 다소 심해지는 결과를 얻었는데, 이는 지나친 젤라틴의 첨가로 점도가 높은 젤라틴 기반의 응집이 지배적으로 관찰된 결과로 해석되었다. 생성되는 Cu 입자들간의 응집을 보다 개선시키기 위해 이후 첨가제의 변화에 따른 Cu 합성 결과를 관찰해 보았다.

Fig. 6은 7°C의 외부 온도 및 48% 황산 농도에서 30 g의 Cu₂O와 첨가 시 첨가제의 변화에 따른 생성 Cu 입자들의 형상 및 응집 변화 결과이다. 모든 경우에서 첨가제의 양은 0.8 g으로 고정하였다. Fig. 6(a, b)는 첨가제로 젤라틴 대신 폴리비닐피롤리돈을 첨가한 경우에서 생성된 Cu 입자의 형상 및 입자간 응집 정도를 보여준다. 대개의 Cu 입자들의 크기가 100 nm 미만으로 관찰될 만큼 매우 미세한 Cu 입자들이 생성되었지만, 이에 비례하여 입자들간의 응집 역시 매우 심한 상황임을 관찰할 수 있었다. 반면 첨가제로 텍스트린을 첨가한 경우(Fig. 6(c, d))에서는 Fig. 5(c, d)에 비해 생성 Cu 입자들의 크기가 다소 증가하였으나, 입자들간의 응집은 크게 개선되지 않은 결과가 관찰되었다. 또한 첨가제로 아라빅검을 첨가한 경우(Fig. 6(e, f))에서는 Fig. 5(c, d)에 비해 생성 Cu 입자들의 크기가 미세하게 증가하였으나, 입자들간의 응집은 미세하게 개선된 결과가 관찰되었다. 이에 비해 첨가제로 디-솔비톨을 첨가한 경우(Fig. 6(g, h))에서는 눈에 띄게 다른 결과들이 관찰되었다. 즉, 입자들간의 응집으로 인해 조대화된 입자들이 가끔씩 관찰되었지만, 대체적으로는 입자들간의 응집이 눈에 띄게 감소한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 Fig. 5(c, d)에 비해 생성 Cu 입자들의 크기가 다소 증가하여 평균 입경이 224 nm로 측정되었으나, 이 역시 매우 미세한 크기로 평가되었다. 이 시료는 앞서 보고된 모든 시료들 중에서 입자들간의 응집이 가장 약한 것으로 분석된 바, 이후 이 시료를 필러로 사용한 페이스트를 제조해 보았다.

Fig. 7은 Fig. 6(g, h) 입자를 필러로 사용하여 페이스트 제조 시 혼합 방법에 따른 경화 후 단면 미세조직 결과이다. 자전-공정 혼합기만을 사용한 경우(Fig. 7(a, b)) Cu 입자들간의 응집이 풀리지 않은 것이 관찰되어 레진 포물레이션이 입자 사이로 침투하지 않았고, 이로 인해 공동

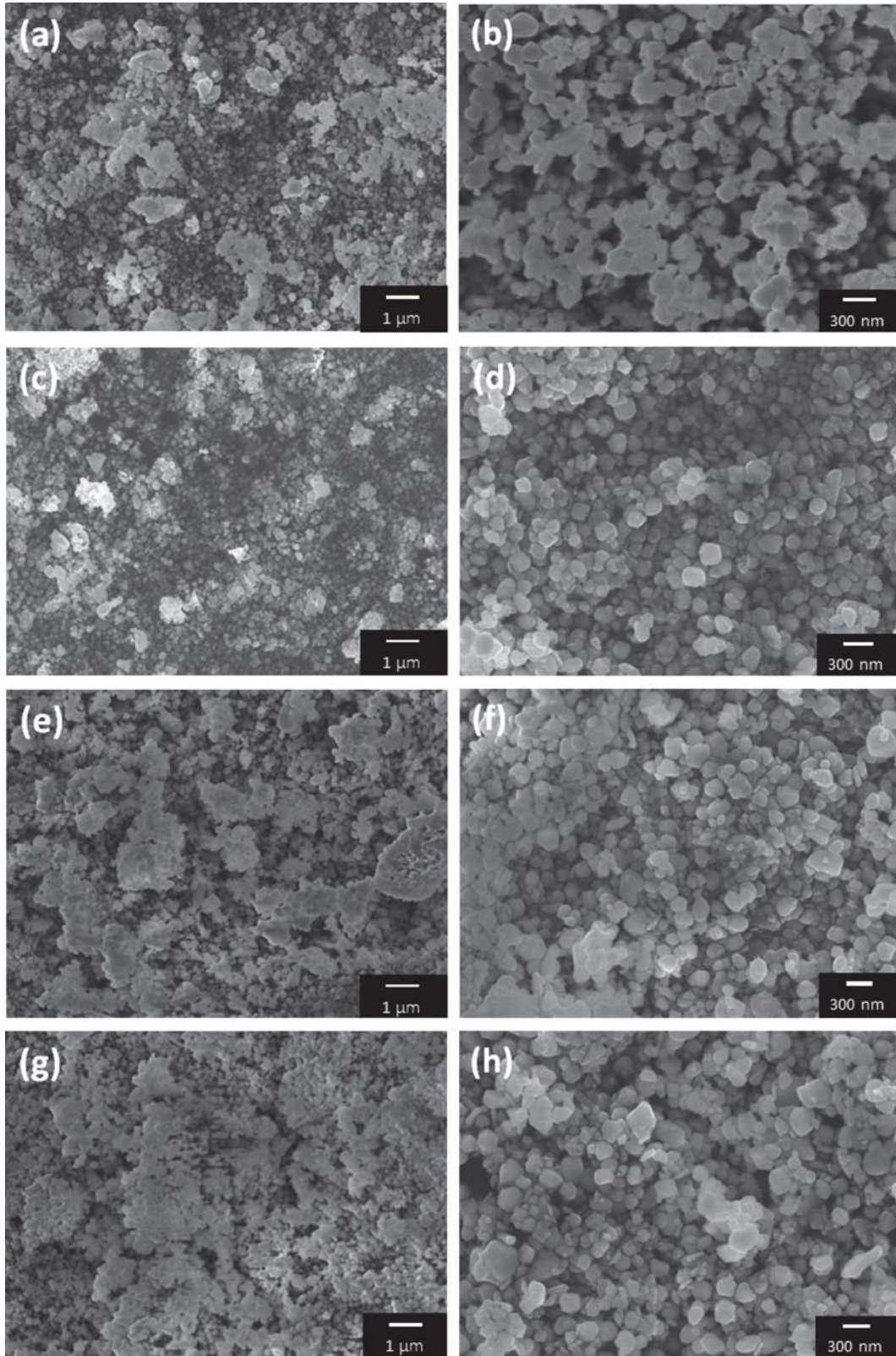


Fig. 5. Under external temperature of 7°C and sulfuric acid concentration of 48%, SEM images of nanoparticles synthesized with 30 g Cu_2O as a function of added gelatin amount: (a, b) 0.4 g, (c, d) 0.8 g, (e, f) 1.2 g, and (g, h) 1.6 g.

(void)들이 다수 존재하는 단면 미세조직이 관찰되었다. 이에 비해 자전 및 공정 혼합기를 사용한 교반 후 삼분밀에 3회 장입한 페이스트의 경우 Cu 입자들간의 많은 응

집부들이 분해되어 개별 입자화된 조직이 관찰되었고, 이로 인해 레진 포물레이션이 입자 사이로 충분히 침투하면서 공동의 존재가 최소화된 경화 단면이 관찰되었다.

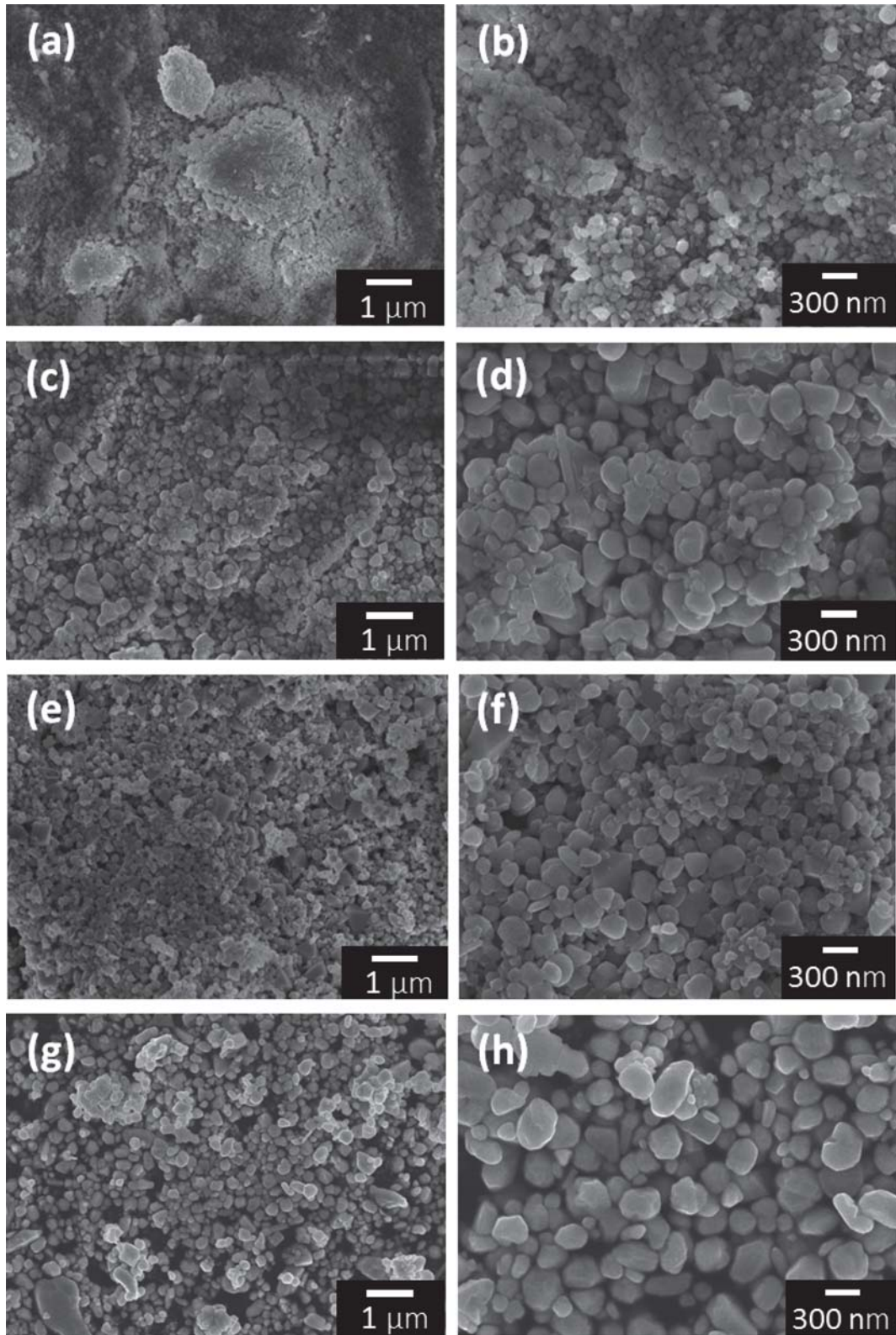


Fig. 6. Under external temperature of 7°C and sulfuric acid concentration of 48%, SEM images of nanoparticles synthesized with 30 g Cu₂O as a function of additive type: (a, b) PVP, (c, d) dextrin, (e, f) arabic gum, and (g, h) d-sorbitol.

따라서 디-솔비톨(d-sorbitol) 첨가제의 사용 조건에서 최적화된 공정 구현 시 평균 입경 224 nm의 Cu 입자들이 합성되고, 생성 Cu 입자들간의 응집은 심하지 않아 삼분

밀을 사용한 혼합 공정 시 응집된 형태의 조대 입자들이 파괴되고 입자들간의 연결부들이 쉽게 탈착됨을 관찰할 수 있었다.

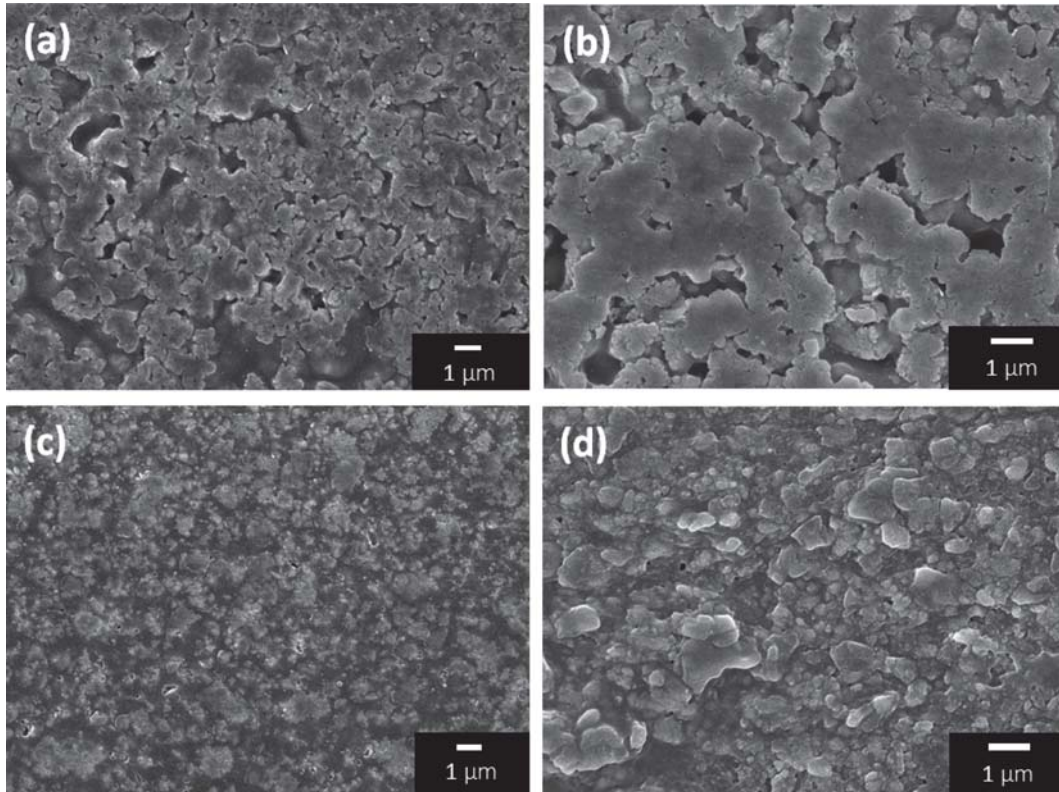


Fig. 7. Cross-sectional SEM images after curing of pastes fabricated with the powder of figure 6(g, h): (a, b) after using only a paste mixer and (c, d) after using both a paste mixer and a 3-roll mill.

4. 결 론

아황산동 분말과 황산간의 고속 화학 반응을 이용한 증류수 기반의 습식 공정으로 미세 Cu 입자의 합성을 실시하였다. 반응 온도를 상온에서 7°C로 낮춘 경우 입자들간의 응집이 상대적으로 약화되는 결과가 관찰되었고, 황산의 농도를 24%에서 48%로 증가시켜 반응한 경우 미반응 Cu_2O 입자들이 크게 감소하면서 입자들간의 응집이 보다 개선되는 결과가 관찰되었다. 이후 Cu_2O 의 초기량을 50 g에서 30 g까지 감소시킨 경우 생성 나노입자들의 평균 입도가 더욱 감소하면서 균일해지는 결과를 얻을 수 있었고, 생성된 나노입자들은 순수 Cu 상임을 확인할 수 있어 이 조건들을 기반으로 Cu 합성 반응 공정을 최적화하였다. 생성된 Cu 입자들간의 응집을 억제시키기 위해 젤라틴 첨가제의 양을 0.8 g으로 최적화시킨 경우 응집이 개선된 평균 크기 136 nm의 Cu 입자들이 생성되었고, 첨가제를 디-솔비톨로 교체한 경우 입자들간의 응집이 가장 억제된 224 nm 크기의 Cu 입자들이 제조되었다. 이러한 Cu 입자 시료에서는 응집된 형태의 조대 입자들이 다소 존재하였고 입자들간의 연결부도 일부 관찰되었으나, 삼분밀을 사용한 레진 포몰레이션과의 혼합 후에는 응집된 형태의 조대 입자들이 파괴되고 입자들간의 연결부들이 쉽게 탈착됨을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다(2016-1005).

References

1. V. Brusic, G. S. Frankel, J. Roldan and R. Saraf, "Corrosion and Protection of a Conductive Silver Paste", *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), 2591 (1995).
2. D.-H. Kim, S. Yoo, C.-W. Lee and T. Y. Lee, "Temperature Measurement and Contact Resistance of Au Stud Bump Bonding and Ag Paste Bonding with Thermal Heater Device", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(2), 55 (2010).
3. G. Kim, K.-M. Jung, J.-T. Moon and J.-H. Lee, "Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of Paste Containing Ag-Coated Cu Flake Filler", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(4), 51 (2014).
4. H. J. Kang, T. Kim and M. Y. Jeong, "PLC Devices Fabricated on Flexible Plastic Substrate by Roll-to-Roll Imprint Lithography", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 22(4), 25 (2015).
5. S. H. Seo, J.-H. Lee, J.-Y. Song and W.-J. Lee, "Control of Position of Neutral Line in Flexible Microelectronic System Under Bending Stress", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(2), 79 (2016).
6. T.-I. Lee, C. Kim, M. S. Kim and T.-S. Kim, "Measurement of Flexural Modulus of Lamination Layers on Flexible Sub-

- strates”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(3), 63 (2016).
7. N. Cabrera and N. F. Mott, “Theory of the Oxidation of Metals”, *Rep. Prog. Phys.*, 12, 164 (1949).
 8. X. Xu, X. Luo, H. Zhuang, W. Li and B. Zhang, “Electroless Silver Coating on Fine Copper Powder and Its Effects on Oxidation Resistance”, *Mater. Lett.*, 57(24-25), 3987 (2003).
 9. J. Zhao, D. M. Zhang and J. Zhao, “Fabrication of Cu-Ag Core-Shell Bimetallic Superfine Ppowders by Eco-friendly Reagents and Structures Characterization”, *J. Solid State Chem.*, 184(9), 2339 (2011).
 10. D. S. Jung, H. M. Lee, Y. C. Kang and S. B. Park, “Air-stable Silver-coated Copper Particles of Sub-micrometer Size”, *J. Colloid Interface Sci.*, 364(2), 574 (2011).
 11. H. T. Hai, J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung and C. O. Kim, “Developing Process for Coating Copper Particles with Silver by Electroless Plating Method”, *Sur. Coat. Technol.*, 201, 3788 (2006).
 12. Y.-S. Lin and S.-S. Chiu, “Electrical Properties of Copper-filled Electrically Conductive Adhesives and Pressure-Dependent Conduction Behavior of Copper Particles”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 22, 1673 (2008).
 13. M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano and M. Horigome, “Preparation of Cu@Ag Core-Shell Nanoparticles Using a Two-Step Polyol Process under Bubbling of N₂ Gas”, *Chem. Lett.*, 38(6), 518 (2009).
 14. R. Zhang, W. Lin, K. Lawrence and C. P. Wong, “Highly Reliable, Low Cost, Isotropically Conductive Adhesives Filled with Ag-Coated Cu Flakes for Electronic Packaging Applications”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 30, 403 (2010).
 15. X. G. Cao and H. Y. Zhang, “Fabrication and Performance of Silver Coated Copper Powder”, *Electron. Matter. Lett.*, 8(4), 467 (2012).
 16. Y. Peng, C. Yang, K. Chen, S. R. Popuri, C.-H. Lee and B.-S. Tang, “Study on Synthesis of Ultrafine Cu-Ag Core-Shell Powders with High Electrical Conductivity”, *Appl. Sur. Sci.*, 263, 38 (2012).
 17. A. Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat and D. Zitoun, “Ag Dewetting in Cu@Ag Monodisperse Core-Shell Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 3093 (2013).
 18. S.-S. Chee and J.-H. Lee, “Preparation and Oxidation Behavior of Ag-Coated Cu Nanoparticles Less Than 20 nm in Size”, *J. Mater. Chem. C.*, 2, 5372 (2014).
 19. E. B. Choi and J.-H. Lee, “Ethylene Glycol-Based Ag Plating for the Wet Chemical Fabrication of One Micrometer Cu/Ag Core/Shell Particles”, *J. Alloys Compd.*, 643, S231 (2015).
 20. J. Ryu, H.-S. Kim and H. T. Hahn, “Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronic”, *J. Electron. Mater.*, 40(1), 42 (2010).
 21. S.-J. Joo, H.-J. Hwang and H.-S. Kim, “Highly Conductive Copper Nano/microparticles Ink via Flash Light Sintering for Printed Electronics”, *Nanotechnology*, 25, 265601 (2014).
 22. Y. D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo and C.-J. Zhong, “Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles”, *Langmuir*, 23, 5740 (2007).
 23. Y. M. Shin, S.-S. Chee and J.-H. Lee, “Trends on Synthesis of Cu Nanoparticles by a Wet Reduction Method”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(3), 11 (2013).
 24. Y. M. Shin and J.-H. Lee, “Effects of Process Parameters on Cu Powder Synthesis Yield and Particle Size in a Wet-chemical Process”, *Arch. Metall. Mater.*, 60 (2015).
 25. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd Ed., pp.185-197, Chapman & Hall, London (1992).