

복합적 열분해법을 이용한 구리 나노분말의 합성 및 무전해 은도금에 관한 연구

박정수 · 김상호 · 한정섭[†]

동아대학교 금속공학과

Synthesis of Copper Nanoparticle by Multiple Thermal Decomposition and Electroless Ag Plating

JEONGSOO PARK, SANGHO KIM, JEONGSEB HAN[†]

Grad. School of Department of Material Science and Engineering, Dong A University, 37 Nakdong-Daero 550 beon-gil, Saha-gu, Busan 49315, Korea

[†]Corresponding author :
jshan@dau.ac.kr

Received 26 January, 2017
Revised 13 February, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> To synthesize copper nanoparticle a thermal decomposition was adopted. And to solve the problem of surface oxidation of the synthesized copper powder an electroless Ag plating method was used. The size and shape of synthesized Cu nanoparticle were affected by the size of copper oxalate used as a precursor, reaction solvent, reaction temperature and amount of reducing agent. Especially reaction solvent is dominant factor to control shape of Cu nanoparticle which can have the shapes of sphere, polygon and rod. In case of glycerol, it produced spherical shape of about 500 nm in size. Poly ethylene produced uniform polygonal shape in about 700 nm and ethylene glycol produced both of polygon and rod having size range between 500 and 1500 nm. The silver coated copper powder showed a high electrical conductivity.

Key words : Nanostructured materials(나노구조재료), Chemical synthesis(화학적 합성), Oxidation(산화), Scanning Electron Microscopy(전자현미경), Thermal Decomposition(열분해)

1. 서론

일반적으로 금, 은, 구리, 니켈 등의 재료는 우수한 열적, 전기적 전도성을 지니고 있어, 전자 제품 및 기계 부품 제조를 위한 재료로서 각광을 받고 있다¹⁾. 최근에는 전자제품의 소형화 및 정밀화로 인하여

나노크기의 금속, 비금속 분말 제조에 관한 연구가 활발하다²⁾. 금과 은의 경우는 우수한 전기전도도와 열전도도 등의 장점을 지니고 있어 광범위하게 사용 되지만, 높은 가격으로 인하여 최종제품의 원가 상승 원인이 되어 사용이 제한되고 있어, 다양한 대체 재료의 연구가 진행되고 있다. 구리와 니켈의

경우 또한 우수한 전도성을 지니고 있지만, 산화에 약하다는 단점이 있어, 사용에 제한이 되고 있다. 본 연구에서는 상온에서 Ag와 유사한 전도성을 지닌 구리를 다양한 형상으로 합성하고³⁾, 표면코팅을 통하여 표면산화를 방지함으로써 구리의 단점을 극복하고자하였다.

일반적으로 분말재료의 합성에는 액상환원법, 열분해법, 기상 응축법, 수열합성법, 기계적 분쇄법^{4,8)} 등의 다양한 방법이 있지만, 간단한 공정과 대량생산의 편의성을 지닌 액상환원법과 열분해법이 주로 이용된다. 그러나 본 실험에서는 액상환원법에서 사용되는 유독성 환원제(포름알데히드, 하이드라진 등)대신 무독성의 환원제(아스코빅 산)로 대체하여 사용하였다. 그리고 기존의 열분해법은 고온(약 300°C)에서 행해야 하는 단점을 가지고 있기 때문에, 비교적 저온(180~250°C)에서 실험하는 복합 열분해법을 이용하여 연구하고자 하였다.

또한, 산화되기 쉬운 Cu 분말의 단점을 해결하기 위하여, 치환 도금법^{9,11)}을 이용하여 Cu 분말의 표면 위에 Ag 코팅층을 생성시켰다. 본 실험에서 Ag 코팅된 Cu 분말의 합성단계는, 구리 옥살산(Copper Oxalate) 분말 합성, Cu 분말의 합성, 이후 연속적인 Ag 코팅의 세 단계로 수행되었다. 그리고 구리 옥살산의 합성 방법, Cu 형성 과정과 조건 변화에 따른 입자 크기 및 형상 제어 방법에 대한 연구가 진행되었으며, Ag 코팅된 Cu의 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 사용된 시약

본 연구에서 사용된 모든 약품은 시약급으로 구리 옥살산 및 Cu 분말을 얻기 위해 출발물질로 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical, 99%)와 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical, 99%)가 사용되었다. 용매로는 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 글리세롤이 사용되었고, 환원제로 아스코빅 산(Junsei Chemical, 99.6%)이 사용되었다. 또한, 치환 도금법을 이용하

여 Ag코팅된 Cu분말을 합성할 때는 Ag 공급원으로 AgNO_3 (Junsei Chemical, 99.8%)가 사용되었고, 수세 및 샘플링 과정에서는 에탄올 및 증류수가 사용되었다.

2.2 Cu 분말의 제조

Cu 분말 합성에 필요한 전구체로서의 구리 옥살산(12)은 0.1~0.2M의 Copper Nitrate를 마그네틱 바를 이용하여 교반중인 증류수(상온~50°C) 100 cc에 용해하고, 0.01~0.03M의 옥살산을 첨가하여 10분간 반응시켰다. 반응이 완료된 용액은 침전 후 증류수를 이용하여 3회의 수세를 거친 후, 60°C 온도에서 건조시켜 완성되었다.

이후의 Cu 분말 제조과정은 다음과 같다. 먼저 세 가지 용매(폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 글리세롤)를 특정온도로(200~300°C)로 가열한다. 가열 중 조건에 따라 아스코빅 산을 첨가하고, 특정온도에 도달하면 준비된 구리 옥살산 분말을 장입하였다. 이후 20분간 교반하면서 반응을 진행시켰다. 석출물과 용액의 분리 및 용액 속에 존재하는 불순물을 제거하기 위해서, 에탄올을 이용한 원심분리를 통하여 3회 수세하였다. 이후 60°C 오븐에서 건조시킨 후 형상관찰 및 상 분석을 위한 시편으로 사용하였다.

2.3 Ag코팅과 분말의 특성분석

또한 제조된 Cu 표면에 치환 도금법¹⁰⁾을 이용하여 Ag를 코팅하였다. 기존 공정에서 Cu 표면에 Ag를 코팅하는 단계는 건조된 Cu 분말의 표면 산화막 제거 단계와 Ag 치환 도금 두 단계로 나눌 수 있다. 그러나 현 공정은 유기용매 중에서 먼저 Cu 분말을 합성한 후 그 표면에 도금하는 연속 공정이기 때문에 표면 산화막 제거 단계 없이 치환 도금을 행하였다. 실험 방법은 다음과 같다. 200~300°C에서 반응 종료 후 공냉 중인 반응용액이 특정 온도에 도달했을 때, Cu 분말 형성반응에 쓰인 용매와 같은 물질

3 cc에 AgNO_3 0.1 g을 용해 한 후 반응용액에 첨가한다. 10분간 교반 후 상부용액 및 불순물의 제거를 위하여 에탄올을 이용한 원심분리로 3회 수세하였다. 수세된 Ag 코팅된 Cu 분말은 60°C 오븐에서 건조하였다.

형상관찰을 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM, JSM6700F, HITACHI)가 사용되었으며, 상 분석을 위해 X-Ray Diffractometer (XRD, RAD-2A, Rigaku)가 사용되었다. XRD분석은 Cu target ($K_{\text{avg}}=1.5419\text{\AA}$)을 이용하였고, 이때 가속전압 및 전류는 40 kV, 20 mA 조건이었다. 또한 Cu 및 Ag 코팅된 Cu 분말의 면저항 및 비저항을 측정하기 위하여, 4 point-probe (2636A, Keithley)장비가 사용되었고, 전류는 5 mA의 전류를 가해주었다.

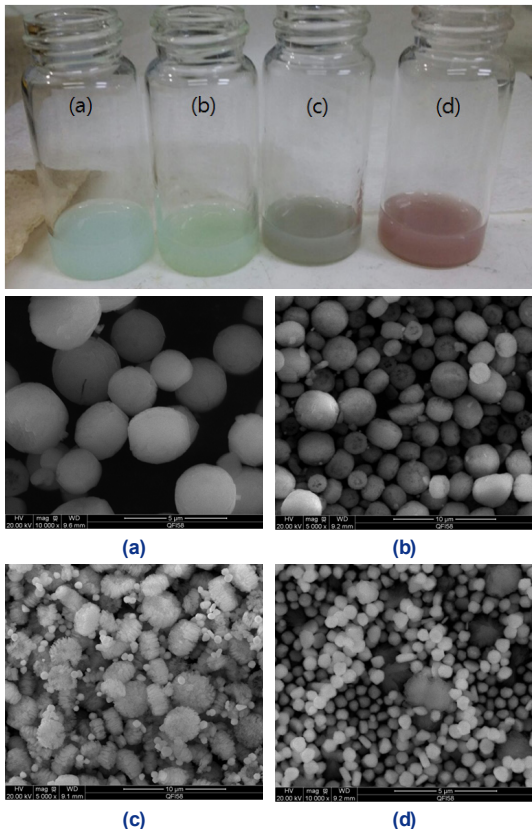


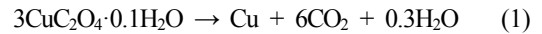
Fig. 1. Macroscopic view and FE-SEM image of according to the reaction process from (a) to (d): (a) $t=0$ min. (b) $t=5$ min. (c) $t=15$ min. (d) $t=20$ min.

3. 결과 및 논의

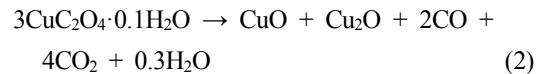
3.1 형성된 Cu 분말의 특성

Cu 분말 형성시 반응 과정을 확인하기 위하여, 반응 경과에 따라 석출물의 색과 형상 그리고 XRD 분석을 행하였다. Fig. 1은 반응시간에 따라 생성된 석출물의 색과 형상을 보여준다. 온도가 증가함에 따라 하늘색의 용액은 적갈색으로 변화하였다. 이때 SEM 관찰결과, 구리 옥살산이 분해되고, 미세한 새로운 입자가 생성되는 것이 관찰되었다.

최종 관찰된 물질(d)은 Fig. 2에 나타난 바와 같이, XRD를 이용하여 상 분석을 행한 결과, Cu임이 확인되었다. 이러한 사실로부터 구리 옥살산 용액은 온도가 증가하면서 얻는 열에너지로 인하여 아래 반응식 (1)과 같이, 구리 옥살산이 분해되어 Cu를 형성한 것으로 사료된다.



그러나 본 실험에서의 온도($190 \sim 280^\circ\text{C}$)보다 높은 온도(350°C)에서 실험한 다른 연구자들의 반응 제안식³⁾은 다음 식 (2)와 같다.



본 연구에서도 식 (2)와 같은 반응이 일어나는지 확인하기 위해, 즉 CuO 혹은 Cu_2O 와 같은 중간상의 존재를 확인하기 위하여 용액의 상변화가 일어나는 도중에 용액들을 샘플링 하여 SEM 및 XRD 분석을 행하였다. 그러나 Fig. 2의 X 선 결과에서 알 수 있듯이, 구리 옥살산과 구리만이 발견되었고, 식 (2)에 나타난 생성물은 확인되지 않았다. 이는 타 연구자들의 실험 온도, 즉 구리 옥살산이 Cu로 환원되는 온도가 본 실험에서의 온도보다 높았기 때문에 Cu의 생성과 동시에 산화가 촉진 되어 CuO 혹은 Cu_2O 로 변화되었기 때문이라고 판단되어진다.

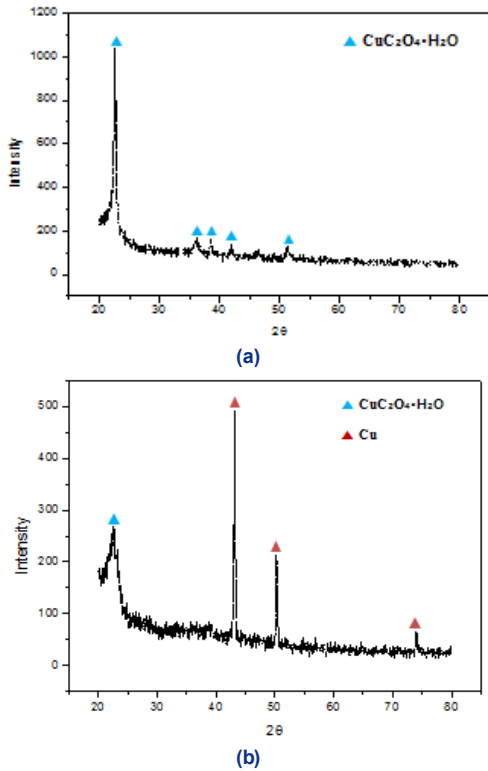


Fig. 2. XRD patterns for precipitates formed (a) before re-action, (b) after reaction

3.2 용매의 종류에 따라 생성된 Cu 분말의 형태

Cu 합성 과정에서 크기 및 형상은 전구체인 옥살산구리의 크기, 반응용매, 환원제 첨가량, 반응온도 등에 따라 결정되었다. 그중에서 반응용매는 실험결과에 가장 큰 영향을 미쳤다. Fig. 3은 반응용매에 따라 형성된 Cu의 형상을 보여준다. 글리세롤의 경우(a) 입자 균일도(약 500 nm)가 우수하였으며, 형성된 입자의 형상은 구형에 가까웠다. 반응용매로 폴리에틸렌 글리콜을 사용하였을 경우(b)는 양호한 입자 균일도(약 700 nm)를 가진 다각형의 Cu가 형성되었다. 그러나 에틸렌 글리콜의 경우(c)는 다각형과 막대형이 공존하는 불균일한 형태(0.5~1.5 μm)의 Cu가 생성되었다. 끓는점이 구리 옥살산의 분해 온도(약 270°C)보다 높은 앞선 두 가지 용매(글리세롤의 끓는점; 290°C, 폴리에틸렌 글리콜의 끓는점;

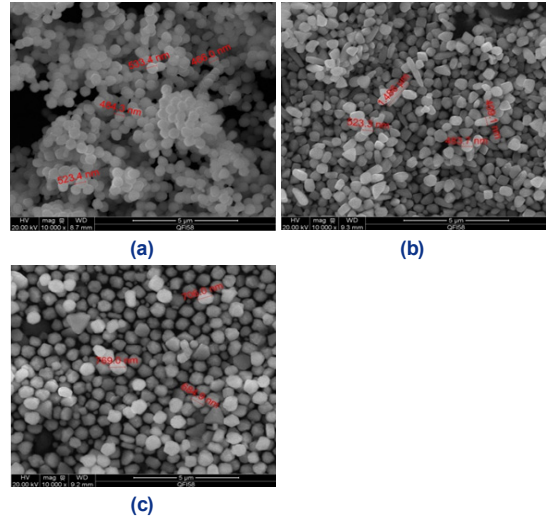


Fig. 3. FE-SEM images for Cu formed at different solvent: (a) Glycerol, (b) Poly Ethylene Glycol, (c) Ethylene Glycol

280°C)와는 달리, 에틸렌 글리콜의 경우(끓는점; 190°C)는 미량의 환원제를 첨가하여 구리 옥살산의 분해온도를 낮추어 실험하였다. (c)와 같이, 막대형의 불균일한 형태가 나타난 것이 환원제 첨가에 따른 형상 변화인지를 확인하기 위하여, 다른 두 가지 용매(글리세롤과 폴리에틸렌 글리콜)에 동일한 양의 환원제를 첨가하여 실험하였지만, 막대형의 형상은 나타나지 않았다. 이를 토대로 불균일한 형태가 나타난 것은, 각각의 용매가 가진 점성 및 용매와 Cu 입자의 결합력 차이로 인한 결과라고 사료되었다.

Fig. 4에 상대적으로 환원력은 약하지만 무독성의 환원제인 아스코빅 산의 첨가량에 따라 관찰된 Cu의 형상변화를 나타내었다. 명확한 비교를 위하여 구리 옥살산 분해온도의 직하(250°C)에서 10분간 반응을 유지하여 실험한 결과를 나타내었다. (a)에서와 같이 아스코빅 산의 첨가량이 전혀 없는 경우에 관찰된 Cu 분말은, 구리 옥살산의 분해에 필요한 열에너지의 부족으로 인하여 불균일한 입자 분포도와 불완전한 환원의 모습을 나타내었다.

환원제가 1g 첨가되었을 때(b) 형성되는 구리 입자는 균일한 크기 및 형태로 완전히 환원되었고, 환원제의 양을 증가시키에 따라(c, d) 구리 입자의 크

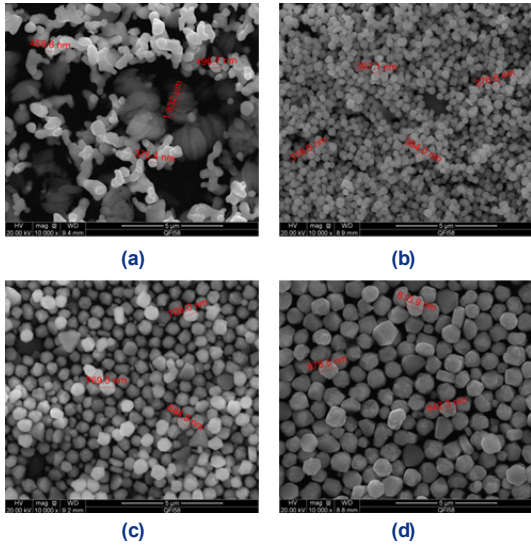


Fig. 4. FE-SEM images for Cu formed at different amount of Ascorbic Acid: (a) none, (b) 1 g, (c) 2 g, (d) 3 g

기는 증가하였다. 환원제의 첨가에 의해 Cu의 환원 반응이 가속화됨으로써, 구리 옥살산의 분해온도가 낮아진 것으로 판단되었다.

3.3 합성된 구리 표면에 은 치환도금

Cu 표면에 생성되는 산화막을 제거 한다고 하더라도, 환원제의 산화반응을 촉진시키는 촉매 형성 전처리를 하는 과정 동안, Cu의 표면에 산화막이 재형성될 가능성이 있다. 그러므로 본 연구에서는 무전해 도금이 아닌 치환도금으로써 Cu 분말에 Ag코팅층을 형성하였다. 앞선 구리의 합성에서 세 종류의 용매(폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 글리세롤)를 사용한 경우, 형성된 입자의 균일도 및 형상학적인 측면에서 보았을 때에는 폴리에틸렌 글리콜 또는 글리세롤이 도금에 있어 유리 할 것이라고 생각되었다. 그러나 두 가지 용매의 경우, 치환 도금시 Ag의 공급 원료로 쓰이는 AgNO₃의 용해가 상온에서 쉽게 이루어지지 않기 때문에 에틸렌 글리콜을 사용하여 합성한 구리에 Ag 치환도금을 적용하였다.

Cu 표면 위에 Ag를 생성시키기 위해, 먼저 0.1 g의 AgNO₃를 3 cc 에틸렌 글리콜에 완전히 용해시

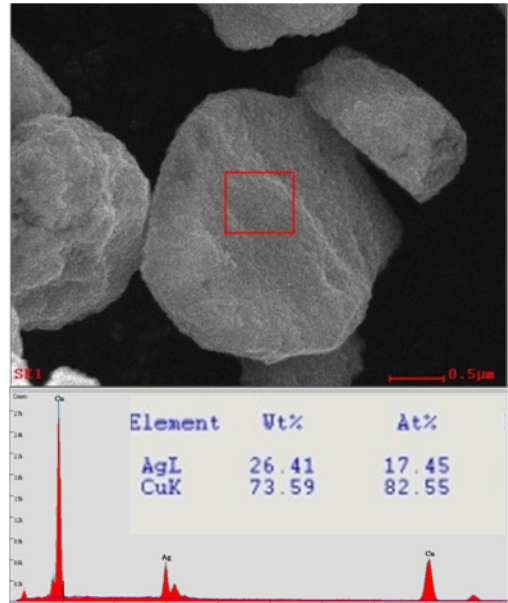
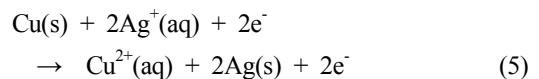
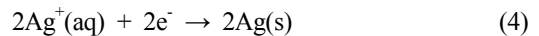
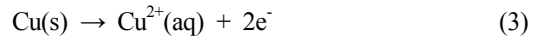


Fig. 5. EDS analysis for Ag-coated Cu

킨다. 교반 중인 Cu 용액에 AgNO₃가 녹아 있는 에틸렌 글리콜 용액을 넣고 10분 동안 교반하였다. 반응이 완료된 시편을 수 시간 동안 침전시킨 후에 에탄올을 이용하여 원심분리법으로 3회 수세 후, 분석을 위한 시편으로 사용하였다.

Fig. 5에 Ag 도금이 이루어진 Cu 분말의 표면 사진과 EDS 분석결과를 나타내었다. 약 700 nm 크기의 구리 표면 위에 미세한 Ag 입자가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이때, Ag가 형성되는 반응은 일반적으로 알려진 치환도금 반응에 기초해서 다음과 같이 제안할 수 있겠다. 즉 아래의 (3)반응과 (4)반응에 의해, 결과적으로 (5)의 반응이 진행될 것으로 사료된다.



Cu 분말의 표면에서 반응식 (5)가 열역학적인 관점에서 가능한 이유는, Cu (V = 0.337)보다 환원전

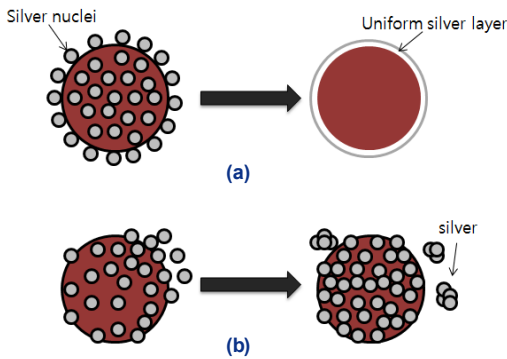


Fig. 6. Formation process of the Ag coating layer: (a) a complete coating layer (b) an incomplete coating layer

위가 높은 Ag ($V = 0.799$)의 $2Ag^+$ 이온에 의해 응집된 구리입자 표면의 입자가 Cu^{2+} 이온으로 외부로 보내지고, 구리 입자 표면은 Ag^+ 이 Ag로 환원되기 때문이다.

구리분말 위에 Ag 코팅 층이 형성되는 과정을 그림 6에 개략적으로 나타내었다. Fig. 6(a)는 Ag 첨가량, 환원제 첨가량과 반응온도 등의 조절을 통하여 최적의 구동력을 갖는 경우에, Ag 입자가 Cu 입자 표면에 균일하게 성장하여 완전하게 코팅되는 모습을 보여주는 모식도이다. Fig. 6(b)는 지나친 환원 구동력으로 인하여, Ag 입자가 불균일하게 성장하여 Cu 표면 위의 코팅 층이 불완전하고 용액 중 자유 환원이 많이 일어난 경우를 보여주고 있다.

3.4 은도금된 구리분말의 전기전도도

Ag 도금된 구리분말 0.3 g에 에탄올 3방울을 첨가하여 희석하고, 희석된 용액 3방울을 슬라이드글라스 위에 떨어뜨려 50°C에서 건조시켰다. 건조된 분말을 가로(1 cm) × 세로(1 cm)로 샘플링 한 후, 4 point-probe를 이용하여 하나의 샘플당 5회의 전압을 측정하였다. 그 결과값을 Table 1에 나타내었다.

가해진 전류 5 mA와 얻어진 전압 값을 토대로 면저항 값을 구할 수 있었다. 그 값은 Table 2에 나타내었다.

구리의 경우 전도도가 나타나지 않지만, 은도금된 구리는 전도도가 나타남을 확인할 수 있었다. 구

Table 1. Voltage amount according to the current ($I = 5$ mA, $V = mV$, O.V: Over Voltage)

	A	B	C	D
1	3.7	7.0	1.4	O.V
2	3.6	6.4	0.9	O.V
3	3.5	6.8	0.8	O.V
4	3.2	6.0	1.8	O.V
5	3.7	6.0	2.0	O.V

Table 2. Voltage Sheet resistance of Cu and Ag coated Cu (A, B, C: Ag coated Cu powder, D: Cu powder, -: noncomputable, unit: [Ω/\square])

	A	B	C	D
1	0.74	1.4	0.28	-
2	0.72	1.28	0.18	-
3	0.70	1.36	0.16	-
4	0.64	1.20	0.36	-
5	0.74	1.20	0.40	-
Av.	0.71	1.29	0.28	-

리의 표면층을 뒤덮고 있는 Ag 입자로 인하여 상온의 대기 중에서 표면산화를 방지한 것 때문으로 여겨진다. 이를 토대로 Ag-Cu 치환도금을 함으로써 구리의 단점인 표면산화를 방지하고, 순수 Ag 분말의 대체가능성을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

이상의 실험결과는 다음과 같다.

1) 구리 옥살산 용액은 첨가제가 없을 경우, 190~280°C에서 열에너지를 얻으면 Cu로 분해되기 시작한다. 시간에 따라 하늘색 → 회색 → 연갈색 → 적갈색의 색변화를 거치게 된다.

2) 실험조건에서 반응용매가 글리세롤인 경우는 균일한 구형의 약 500 nm 수준의 입자, 폴리에틸렌 글리콜의 경우는 균일한 다각형의 약 900 nm 수준의 입자, 에틸렌 글리콜의 경우는 불균일한 다각형과 막대형이 공존하는 500~1500 nm 수준의 Cu 입자가 형성되었다.

3) 반응온도(80°C), $AgNO_3$ (0.3 g) 그리고 환원제 첨가량(2 g)과 같이 구동력이 큰 실험조건에서, EDS 등을 통하여 Ag 도금층의 형성을 확인하였다. 구리분말의 표면 산화방지를 위하여 순수 Ag 분말의 대

체 가능성을 제시하였다.

후 기

이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었다.

References

1. C. Y. Huang and S. R. Sheen, "Synthesis of nanocrystalline and monodispersed copper particles of uniform spherical shape", *Materials Letters* Vol. 30, No. 5, 1997, pp.105-203.
2. V. Goia and E. Matijevic, "Preparation of monodispersed metal particles", *New J. Chem.*, Vol. 22, 1998, p. 1203.
3. W. Li and M. Chen, "Synthesis of stable ultra-small Cu nanoparticles for direct writing flexible electronics", *Applied Surface Science*, Vol. 290, 2014, pp. 240-245.
4. Y. Chang, M. L. Lye, and H. C. Zeng, "Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires", *Langmuir*, Vol. 21, 2005, pp. 3746-3748.
5. A. Sinha and B. P. Sharma, "Preparation of copper powder by glycerol process", *Materials Research Bulletin* Vol. 37, 2002, pp. 407-416.
6. W. Songping and M. Shuyuan, "Preparation of micron size copper powder with chemical reduction method", *Materials Letters*, Vol. 60, 2006, pp. 2438-2442.
7. Y. Saito, S. N. Boon and K. Teo, "Production of ultrafine gold and silver particles by means of a gas evaporation and solvent trap technique", *Inorganic Chimica Acta*, Vol. 148, 1998, pp. 21-24.
8. Q. D. Truong and M. Kakihana, "Hydrothermal growth of cross-linked hyperbranched copper dendrites using copper oxalate complex", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 348, No. 1, 2012, pp. 65-70.
9. K. H. Nam, "Fabrication of Bismuth -Telluride Nanostructures using Electodeposition and Galvanic Displacement Reaction", MS Thesis, Chungnam National Uni. 2013.
10. 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", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, pp. 3788-3792.
11. I. U. Haq and F. Haider, "Synthesis and characterization of uniform fine particles of copper oxalate", *Materials Letters*, Vol. 63, 2009, pp. 2355-2357.
12. M. H. Kim, "Fabrication of Nano-Gap using Galvanic Displacement for Bio Sensor", MS Thesis, Chungnam National Uni. 2008.