

PVA 용액법을 통한 나노 Cu 분말합성 및 소결체의 열적 특성

오복현¹ · 마충일¹ · 이상진^{1,2†}

¹국립목포대학교 신소재공학과, ²국립목포대학교 세라믹산업기술연구소

Synthesis of Nano-Sized Cu Powder by PVA Solution Method and Thermal Characteristics of Sintered Cu Powder Compacts

Bok-Hyun Oh¹, Chung-Il Ma¹ and Sang-Jin Lee^{1,2†}

¹Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Republic of Korea

²Research Institute of Ceramic Industry and Technology, Mokpo National University, Muan 58554, Republic of Korea

(Received November 25, 2019 : Revised January 28, 2020 : Accepted February 6, 2020)

Abstract Effective control of the heat generated from electronics and semiconductor devices requires a high thermal conductivity and a low thermal expansion coefficient appropriate for devices or modules. A method of reducing the thermal expansion coefficient of Cu has been suggested wherein a ceramic filler having a low thermal expansion coefficient is applied to Cu, which has high thermal conductivity. In this study, using pressureless sintering rather than costly pressure sintering, a polymer solution synthesis method was used to make nano-sized Cu powder for application to Cu matrix with an AlN filler. Due to the low sinterability, the sintered Cu prepared from commercial Cu powder included large pores inside the sintered bodies. A sintered Cu body with Zn, as a liquid phase sintering agent, was prepared by the polymer solution synthesis method for exclusion of pores, which affect thermal conductivity and thermal expansion. The pressureless sintered Cu bodies including Zn showed higher thermal conductivity (180 W/m·K) and lower thermal expansion coefficient ($15.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) than did the monolithic synthesized Cu sintered body.

Key words Cu powder, solution method, thermal properties, sintering, nano powder synthesis.

1. 서 론

최근 전기, 전자 분야 등에서 사용되고 있는 전자 기기 및 전자 부품이 경량화, 소형화, 다기능화 함에 따라 전자 소자의 집적도가 높아지고 있으며, 전기 에너지로 작동하는 전자 소자의 발열량도 크게 증가하고 있다. 이렇게 발생하는 열은 기기의 작동이나 부품의 수명 등에 큰 영향을 미치고 있어, 전자 기기 내부에서 발생된 열을 효과적으로 분산하여 발산시키는 방열 특성의 향상에 대한 요구가 높아지고 있다.¹⁾ 고방열 회로 기판 소재에서 금속을 베이스로 하는 기판은 높은 열전도

성을 이용할 수 있어 파워 디바이스나 전자 모듈 부품 등의 제작에 유리하여 연구개발에 대한 관심이 증폭되고 있으나, 열이 발생하였을 때 열팽창으로 인하여 나타나는 문제점을 안고 있다.²⁾ 일반적으로 방열 재료는 높은 열전도도와 디바이스나 모듈에 적합한 열팽창계수를 가져야 하지만 기존의 금속 재료 및 세라믹 재료만으로 이러한 요구사항을 충족하기에는 많은 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 금속 기지(matrix)에 세라믹 필러(filler)를 첨가하여 열전도도를 향상시키고 열팽창계수를 조절하는 연구가 진행되고 있다. Cu-Mo, Cu-Be, Cu-C, Cu-SiC, Al-SiC, Al-AlN,

[†]Corresponding author

E-Mail : lee@mokpo.ac.kr (S.-J. Lee, Mokpo Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

Al-Al₂O₃ 등의 복합재료나 폴리머 기지의 열전도도를 높이기 위한 필러가 연구되어지고 있다.³⁻⁷⁾ 이러한 복합체에서 열적성질을 극대화하기 위해서는 기지재료 내에 기공이 존재하지 않도록 치밀한 미세구조를 갖는 기지의 제조가 관건이 될 수 있다.

최근에 열전도도와 전기전도도가 높은 Cu의 특성을 유지하면서, 낮은 열팽창계수를 갖는 AlN을 필러로 사용하여 Cu의 열팽창계수를 획기적으로 줄이기 위한 방법으로 Cu-AlN 복합재료가 제안되었다.^{8,9)} 종래의 Cu-AlN 복합재료는 Cu 분말과 AlN 분말을 기계적 혼합 방법을 이용하여 제조하는 방식을 사용하였다. 이러한 고상 혼합 방법은 균질한 혼합이 불가능하여 국부적인 Cu/Cu 또는 AlN/AlN 결합이 존재하여 열적특성의 불균일을 초래하였다.⁹⁾ 또한 기공의 제거를 위하여 비용이 드는 가압소결 등을 활용하였다.

본 연구에서는 높은 열전도도를 가지면서 낮은 열팽창계수를 갖는 방열 소재를 개발하기 위해 기지로 사용될 Cu의 소결성을 향상시키는 실험을 진행하였다. 액상법을 이용하여 Cu를 기지로 하는 균질한 Cu-AlN 복합체 제조를 위한 사전 단계로, 폴리머 용액법에 의한 균질한 Cu 전구체 및 Zn이 포함된 Cu 전구체를 제조하여 가압 성형체를 얻은 후 이들의 소결거동을 고찰하였다. 액상소결을 유도하여 상압하에서 치밀한 소결을 유도하였으며, 이렇게 얻어진 Cu 소결체의 열적성질을 고찰하여 새로운 개념의 고풍열 재료를 디자인하는 선행연구로 삼고자 하였다. 이러한 연구결과를 바탕으로, 합금화가 어려운 세라믹 필러를 적용할 경우, 액상에 의한 혼합이 균질성과 소성에 의한 치밀화 거동에 더욱 효과적으로 적용되리라 판단하였다.

2. 실험 방법

2.1 나노 Cu-Zn 분말 제조 및 소결

순수한 Cu 분말 전구체는 cupric nitrate hydrate(CuN₂O₆ × 2.5H₂O) 분말을 증류수에 용해시켜 제조하였다. Cu 금속 양이온의 분산을 극대화하기 위해서 5 wt% PVA 용액을 nitrate 분말 무게비의 10배가 되도록 첨가하여 졸(sol) 내의 양이온간의 응집을 억제시켰다. Cu sol 전구체를 제조하는 공정에 Zn의 원료로 zinc nitrate hexahydrate (N₂O₆Zn × 6H₂O)를 Cu의 무게비로 20 wt% 첨가하여 용해시켰다. Fig. 1은 Cu와 Zn의 상태도를 나타낸 것으로, 상태도를 보면 Zn의 wt% 함량이 0 ~ 30 wt%일 때 900 ~ 1,085 °C 온도구간에서 Cu와 액상이 공존하는데, Zn의 함량이 10 wt%에서는 990°C에서 액상이 형성되지 않는다. 그리고 Zn의 함량이 30 wt%일 때는 높은 Zn의 함량으로 인하여 소결체의 열전도도와 열팽창계수에 영

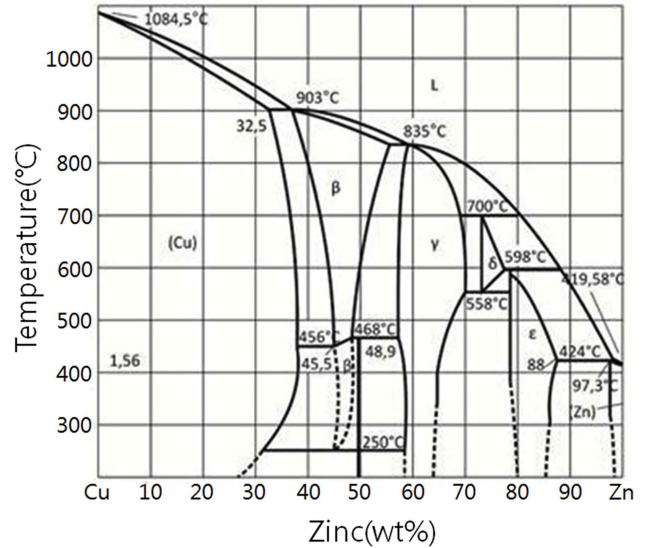


Fig. 1. Phase diagram of Cu and Zn.

향을 끼칠 것으로 판단 되어져 소결 시 소결체의 액상소결을 유도하면서 Cu의 고유한 열전도도와 열팽창계수에 영향을 덜 미치는 범위로 Zn의 함량을 20 wt%로 첨가하였다. 혼합한 sol 상태의 용액은 핫 플레이트(hot plate)에서 교반하면서 건조시켰다. 건조 후 얻어진 gel 형태의 전구체를 24시간 동안 건조기에서 완전 건조시켰다. 완전히 건조된 전구체는 유기물 제거를 위해 500 °C 까지 분당 3 °C의 승온속도로 4 % H₂ - Ar gas의 환원 분위기에서 튜브로를 사용하여 열처리 하였으며, 고온에서 1시간 동안 유지 후 노냉하였다. 이때 가스의 흐름량은 지름 8 cm의 튜브 크기를 고려하여 70 NmL/min으로 흘려 주었다. 하소된 분말은 일정한 2,000 psi의 압력으로 일축가압 프레스하여 성형체를 제조한 후, 분당 3 °C의 승온 속도로 4 % H₂ - Ar gas의 환원분위기하 튜브로에서 990 °C까지 온도를 올린 후 한 시간 동안 유지 후 노냉하였다. 비교 실험을 위하여 상업용 Cu 분말 (< 425 mm, 99.5 %, Sigma-Aldrich, Korea)을 사용하여 같은 방법으로 건식 성형과 소결을 실시하여 미세구조 및 열적성질을 비교·고찰 하였다.

2.2 특성분석

PVA 폴리머 용액합성법을 이용하여 합성된 전구체 및 소결체의 미세구조는 전계방출주사전자현미경(FE-SEM : JSM-7100F, JEOL, Japan)과 투과전자현미경(TEM : JEM-2100F, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 소결체의 상변화 및 결정상을 분석하기 위하여 X-ray diffraction (XRD, X'pert-pro MPD, PANalytical, Netherlands) 장비를 사용하였다. CuK_α 특성파장을 이용하여 40 kV, 30 mA 조건에서 측정하였다. 열전도도 측정은 소결체를 원

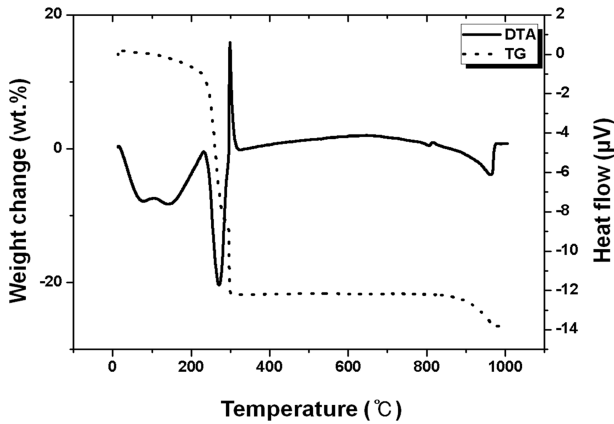


Fig. 2. Simultaneous DTA/TGA results of Cu precursor gel under reduction atmosphere.

판형 디스크 모양으로 만들어서 재료의 한쪽 면에 레이저를 투사하여 가열하고 반대편에 열이 전달되는 시간을 적외선 센서로 측정하였다. 이를 위해 laser flash를 이용한 열전도도 측정기(LFA : LFA447 Nanoflash. NETZSCH, Germany)를 사용하였다. 상온에서 300 °C의 온도 범위까지 분당 10 °C의 승온 속도로 레이저를 투사하며 측정하였다. 소결체의 열팽창계수를 측정하기 위하여 열팽창 측정기(TMA : TMA402F1 Hyperion. NETZSCH, Germany)를 사용하였다. 상온에서 600 °C의 온도 범위까지 분당 10 °C의 승온 속도를 적용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 폴리머 용액 합성법으로 합성한 단미의 Cu 전구체를 실온에서 1,000 °C까지 DTA/TGA 열분석한 결과이다. 제조된 전구체에서 2개의 발열피크가 중량 감소 범위 온도에서 관찰되었다. 첫 번째 중량 감소의 온도 영역은 약 240 ~ 280 °C였고, 두 번째는 약 280 ~ 300 °C로 관찰되었다. 첫 번째 중량 감소의 원인은 잔류 NO_x 가스 및 폴리머의 열분해로 인한 것으로 판단된다. 두 번째의 중량 감소는 폴리머의 열분해로 인하여 생성된 탄소가 약 280 ~ 300 °C의 온도 범위 내에서 제거되면서 발생된 것으로 판단된다. 이러한 열분해거동을 바탕으로, 완전한 유기물 탈지를 위하여 환원분위기 하 500 °C에서 분당 3 °C의 승온 속도로 하소를 실시하였다. 900 °C 이후에 액상의 Zn이 점도의 감소와 함께 액상소결에 큰 영향을 미친다고 판단되며, 이때 낮은 점도의 Zn이 환원분위기 가스의 흐름에 의하여 약간의 증발이 발생하여 무게감소와 흡열반응이 관찰된다고 생각된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 폴리머 용액 합성법으로 합성한 단

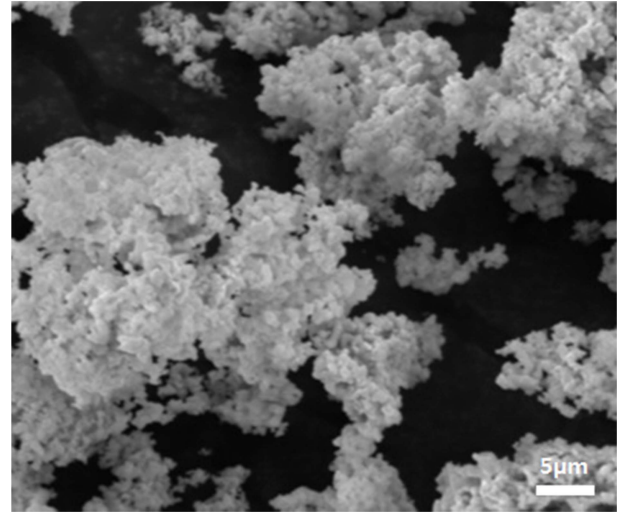


Fig. 3. SEM morphology of as-synthesized copper powder calcined at 500 °C.

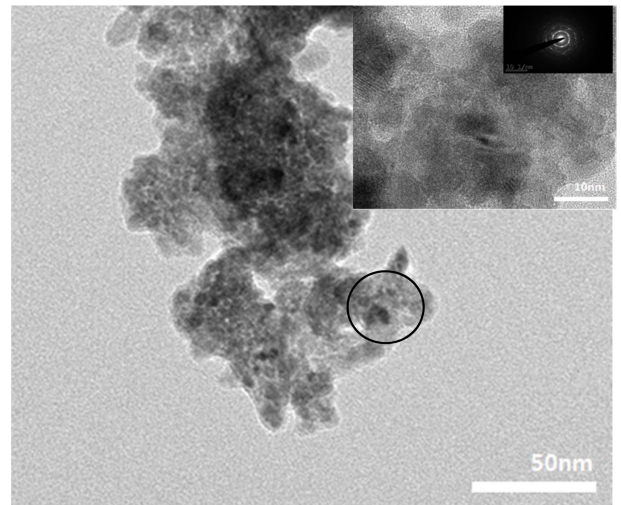


Fig. 4. High resolution TEM photograph and SAD pattern of single phase copper powder calcined at 500 °C.

미의 Cu 분말을 SEM과 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰한 것이다. 졸 내의 폴리머의 영향으로 금속이온의 분산이 극대화되어, 합성된 Cu 분말은 평균적으로 나노 크기의 입자크기를 보였다. 하지만 약간의 응집된 형태를 보이고 있음을 알 수 있었다. Fig. 4는 폴리머 용액 합성법으로 합성한 단미의 Cu 분말을 HR-TEM을 이용하여 관찰한 미세조직과 선택된 영역의 회절 패턴을 나타낸 것이다. 대부분의 Cu 입자는 10 nm 정도의 평균 크기를 보여주고 있으며, 링 형태의 SAD 패턴은 입자가 나노 크기의 FCC 구조의 Cu 입을 확인시켜 주고 있다.

Fig. 5에서는 일반적인 상용 Cu 분말을 가압 성형하

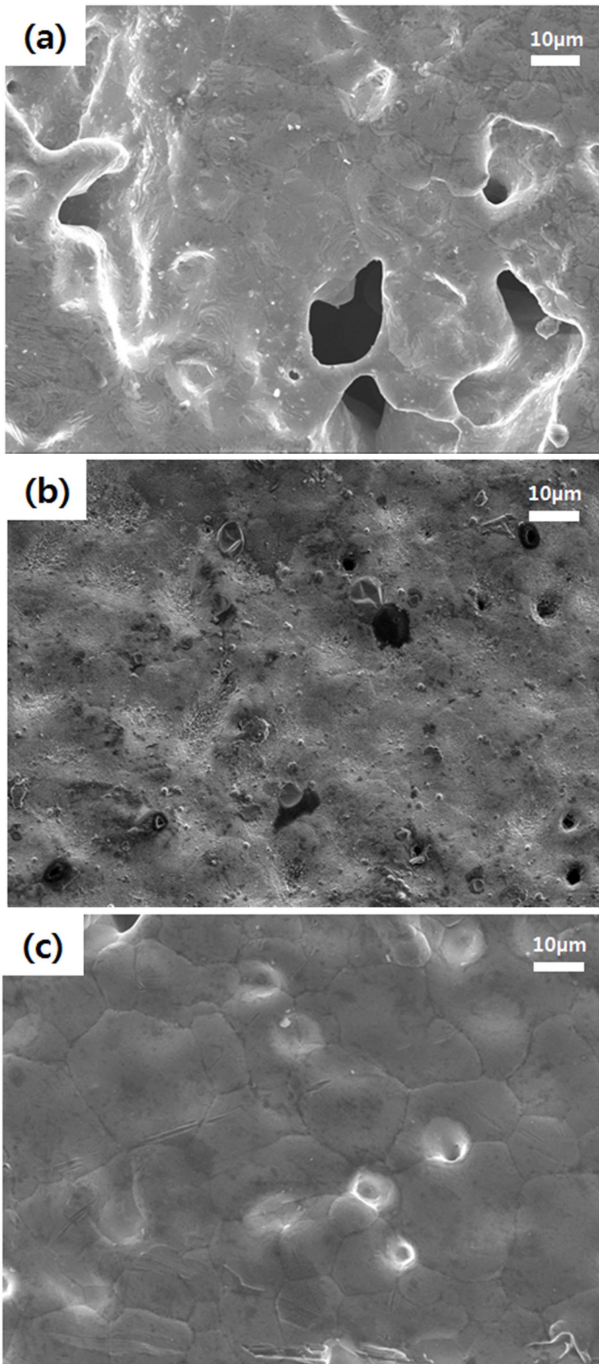


Fig. 5. SEM micrographs of sintered Cu powder compacts; (a) commercial Cu, (b) synthesized Cu, (c) synthesized Cu with Zn.

여 소결한 소결체 (a)와 폴리머 용액 합성법을 이용하여 합성된 Cu 분말을 소결한 소결체 (b), 그리고 소결조제로 Zn을 첨가하여 제조한 분말을 소결한 소결체 (c)의 미세조직을 비교 분석한 결과를 나타내었다. 상용 Cu 분말을 소결한 소결체 (a)를 확인한 결과, 소결체 내에 평균크기 10 µm의 거대 기공이 관찰되었고 이러한 거대 기공 등에 인한 영향으로 소결체의 밀도는 Cu의 이론밀

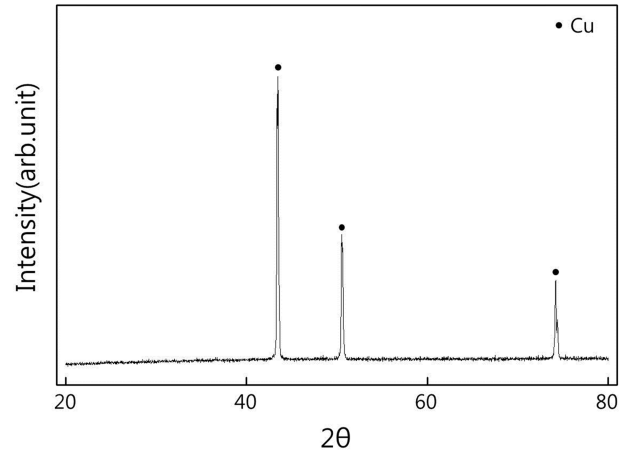


Fig. 6. XRD patterns of sintered Cu-Zn powder compact.

도인 8.96 g/cm^3 에 비하여 7.91 g/cm^3 로 매우 낮은 값을 보였다. 이러한 낮은 소결성은 상용 Cu 분말의 불균일한 입자크기 및 이로 인한 성형체 내의 거대기공이 존재하여 발생하는 현상이며, 이러한 치밀하지 못한 소결체를 기지재로 사용할 경우, 열전도도와 열팽창에 영향을 주는 기공의 영향을 배제할 수 없으므로, 고방열 복합재료의 기지재로 사용이 부적절 할 것으로 판단되었다. 폴리머 용액 합성법을 이용하여 합성한 단미의 Cu 분말을 소결한 소결체 미세조직 (b)를 관찰한 결과, (a) 사진에 비해 거대 기공은 많이 줄어들어 어느 정도 치밀화는 이루어졌으나 아직도 부분적으로 기공들이 관찰되었다. 이는 나노분말을 가압할 때, 부분적인 심한 응집에 의하여 성형체 내부에 불규칙한 기공들이 존재하기 때문으로 판단된다. 측정된 밀도는 8.27 g/cm^3 를 보였다. Zn을 Cu의 질량 대비 20 wt%를 첨가하여 제조한 소결체의 미세조직 (c)는 (a), (b)와 달리 기공이 제거된 보다 치밀한 구조를 보이며, 8.28 g/cm^3 의 밀도값을 보였다. Zn의 상대적으로 낮은 밀도에 의하여 치밀화는 향상되었으나 측정 밀도값은 (b) 샘플과 유사한 값을 보였다. 상용 Cu 분말을 소결한 소결체와 폴리머 용액 합성법으로 제조된 단미의 Cu 분말 소결체에 비해 높은 치밀도를 보여주고 있는 것으로 보아, 액상소결에 의한 치밀화가 이루어진 것으로 판단된다. Fig. 6은 Zn을 첨가하여 Cu를 액상 소결한 후 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 기지재가 되는 Cu 결정 피크만이 관찰되었고 Zn 피크는 검출되지 않았다. 이는 Zn의 경우, 고온에서 액상으로 존재하며 액상소결을 일으켜 소결체의 치밀화를 촉진시키고 온도저하에 따른 고화 시 Cu 내 고용된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 폴리머 용액합성법을 이용하여 제조된 단미의 Cu 분말을 소결한 샘플과 Zn을 첨가하여 치밀화된

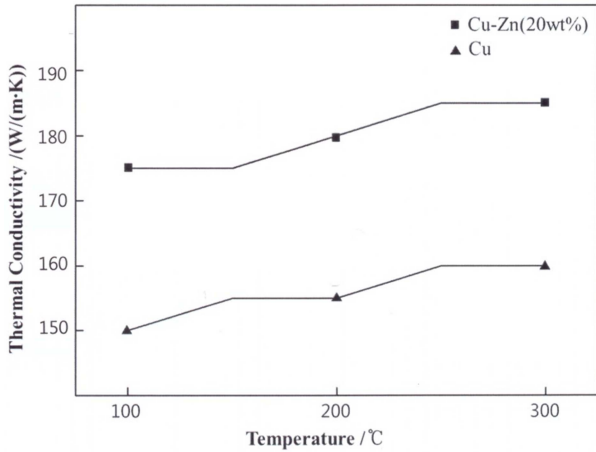


Fig. 7. Thermal conductivity of sintered Cu and Cu-Zn powder compacts.

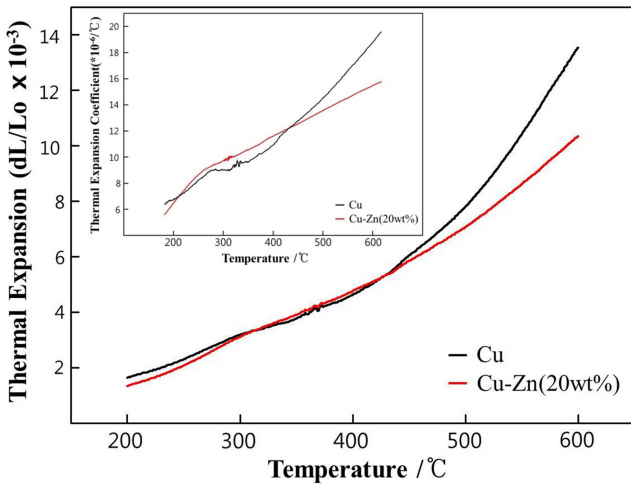


Fig. 8. Thermal expansion behavior of sintered Cu and Cu-Zn powder compacts.

소결체 샘플의 열전도도를 분석한 결과를 나타내었다. 순수한 Cu의 열전도도는 390 W/m·K 이나 단미의 Cu 분말을 소결한 샘플의 열전도도는 이보다 낮은 열전도도를 보여주었다. 이는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 열전도도에 영향을 미치는 여러 인자 중¹⁰⁾ 소결체 내에 존재하는 기공이 열전도도에 영향을 미친 것으로 판단된다. 기공 내에 기체가 존재하고 이 기체가 공기라고 가정할 경우 공기는 상온에서 매우 낮은 0.02 W/m·K의 열전도도를 가지고 있으므로,¹¹⁾ 소결체 내에 기공이 존재할 경우, 소결체의 열전도도는 감소할 것으로 판단된다. A. L. Loeb¹²⁾은 우수한 열전도도를 가지고 있는 재료는 열전달이 한 방향으로 빠르게 진행되지만, 기공이 존재하게 되면 기공이 열 흐름을 방해하는 역할을 하게 되면서 한 방향으로 흐르는 열 흐름을 단절시키거나 다른 방향으

로 흐르게 만들어 열전도도에 좋지 않은 영향을 준다고 보고하였다. 이에 반해 Zn을 첨가하여 치밀화 시킨 소결 샘플의 열전도도는 순수한 Cu의 열전도도보다는 낮은 열전도도를 보여주었지만 단미의 Cu 분말을 소결한 소결체보다 향상된 열전도도 수치를 보여주었다. P. Chen¹³⁾의 연구에 의하면 Cu를 지지재로 사용하는 복합체에서 Zn을 첨가하였을 경우, 첨가하는 양에 따라 복합체의 열전도도는 감소하는 모습을 보여주었다. 이와 같은 연구 보고와 비교하였을 때 Zn을 첨가하여 소결한 Cu 소결체는 순수한 Cu의 열전도도보다는 낮은 열전도도를 보여주지만, 액상소결에 의하여 소결체의 치밀도를 높임으로서, 소결체 내의 기공이 감소하여 열전도도가 향상되는 것이 더 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 폴리머 용액합성법을 이용하여 제조된 단미의 Cu 분말 소결체 샘플과 Zn을 첨가한 샘플의 열팽창 거동을 분석하고 열팽창계수 값을 계산한 결과이다. 순수한 Cu의 열팽창계수 값인 $16.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25 °C)와 제조된 샘플들의 계산된 열팽창계수 값을 비교하였다. 폴리머 용액 합성법을 이용하여 제조된 단미의 Cu 분말 소결체 샘플의 열팽창계수는 25 °C일 때 Cu의 이론적 열팽창계수 값과 비슷한 $16.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었고, 온도가 높아짐에 따라 열팽창계수는 600 °C일 때 $20.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었다. 25 ~ 600 °C까지의 열팽창계수 평균값을 계산한 결과 평균 열팽창계수는 $18.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 보여주었다. Zn을 첨가한 소결체 샘플의 열팽창계수는 25 °C일 때 $13.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었고, 600 °C일 때 $17.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었으며, 평균 열팽창계수는 $15.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 보여주었다. Zn을 첨가한 소결체가 단미의 Cu 소결체보다 낮은 열팽창계수 값을 보여준 것은 치밀화로 인하여 기공이 감소하고, Zn의 고용효과에 따라 열팽창이 감소한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu-AlN 고방열 재료를 디자인하기 위하여 선행되어야 할 Cu 지지체의 치밀화를 위하여 새로운 방법인 PVA 폴리머 용액법을 사용하여 나노 Cu 분말을 합성하고 소결거동을 고찰하였다. 특히 Cu 분말에 Zn을 첨가하여 액상소결에 의한 소결 치밀화를 유도하였다. PVA 폴리머 용액 합성법을 통하여 약 10 nm 크기의 응집된 Cu 분말을 얻을 수 있었으며, 상용 Cu 분말에 비하여 소결성이 향상되었으나, 부분적으로 기공들이 관찰되었다. Zn을 첨가한 소결체는 액상소결의 효과로 인하여 단미의 Cu 소결체보다 더 치밀한 구조를 보여주었다. Zn 첨가에 의하여 치밀화된 샘플은 단미의 Cu 소결체에 비하여 열전도도는 180 W/m·K로 높아졌으며,

열팽창계수는 $15.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 낮아졌다. 그러나, 첨가된 Zn의 영향에 의하여 Cu 자체의 높은 열전도도를 구현할 수는 없었다. 이러한 기지재를 이용하여 고방열을 위한 금속-세라믹 복합체의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

References

1. W. Zhou, D. Yu, C. Min, Y. Fu and X. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1695 (2009).
2. D. R. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **16**, 1861 (2014).
3. K. Matsubara, H. Kuroki, N. Sawai and Y. Takahara, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **73**, 211 (2009).
4. K. M. Shu and G. C. Tu, *Mater. Sci. Eng.*, **349**, 236 (2002).
5. M. Gui, S. B. Kang and K. Euh, *Scripta Mater.*, **52**, 51 (2005).
6. V. V. Rao, M. V. Krishna Murthy and J. Nagaraju, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2459 (2004).
7. M. Chmielewski and W. Weglewski, *Bull. Pol. Acad. Sci.: Tech. Sci.*, **61**, 507 (2013).
8. J. Tian and K. Shobu, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1309 (2004).
9. K. M. Lee, D. K. Oh, W. S. Choi, T. Weissgarber and B. Kieback, *J. Alloys Compd.*, **434**, 375 (2007).
10. G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 641 (1987).
11. A. Silzars, S. Keck and K. Aghajanian, *Ceramic Reinforced Materials*, p.221, 12th International Electronic Manufacturing Technology Symposium, IEEE/ISHM '92 IEMT Symp., Germany (1992).
12. A. L. Loeb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 96 (1954).
13. P. Chen, G. Luo, Q. Shen, M. Li and L. Zhang, *Mater. Design*, **46**, 101 (2013).

<저자소개>

오복현
목포대학교 학생

마충일
(주)미코 기술연구소 부품소재개발팀 주임연구원

이상진
목포대학교 교수