

산화물환원에 의한 W-15wt%Cu 나노복합분말의 합성과 특성

윤의식 · 유지훈 · 이재성
한양대학교 금속재료공학과

Synthesis and Characteristics of W-15wt%Cu Nanocomposite Powder by Oxide Reduction

Eui-Sik Yoon, Ji-Hun Yu and Jai-Sung Lee
Department of Metallurgy and Materials Science,
Hanyang University, Ansan, 425-791 Korea
(Received November 28, 1997)

ABSTRACT The synthesis of W-15wt%Cu nanocomposite powder by hydrogen reduction of ball milled W-Cu oxide mixture was investigated in terms of powder characteristics such as particle size, mixing homogeneity and micropore structure. It is found that the micropores in the ball milled oxide (2~50 nm in size) act as an effective removal path of water vapor, followed by the formation of dry atmosphere at reaction zone. Such thermodynamic condition enhances the nucleation of W phase but suppresses the growth process, being in favor of the formation of W nanoparticles (about 21 nm in size). In addition, the superior mixing homogeneity of starting oxide mixture turned out to play a significant role for forming extraordinary chemical homogeneity of W-15wt%Cu nanocomposite powder.

1. 서 론

초소형, 복합기능을 목표로 하는 microelectronics package 부품산업은 복합적 고기능과 동시에 초소형 성형가공을 위한 재료기술을 절실히 요구하고 있다. 이를 위해 재료설계시 가장 중요하게 고려해야 할 문제가 바로 작동시 발생하는 많은 양의 열에 대한 효율적 관리인데, thermal management로 표현되는 이 과제는 곧, 차세대 전자통신산업의 발전을 좌우하는 중요한 요소이다.^{1,3)} 더욱이 초소형으로의 성형가공이 가능한 사출성형공정을 이용한 방열문제의 재료학적 해결은 PM산업을 고부가가치형으로 도약시키는 계기를 제공한다.⁴⁾

방열재료는 소형이면서 열을 잘 방출해야 하고 세라믹기판과 상응하는 낮은 열팽창계수(6~7 ppm/K)를 가져야 한다.¹⁾ 이러한 요구조건을 만족시키기 위해 높은 열전도도를 갖는 금속상과 낮은 열팽창률의 금속 또는 세라믹으로 구성된 복합재료가 널리 사용되고 있는데,^{5,6)} 크게 SiC-Al 계와 W-Cu계로 대별된다. W-

Cu 금속계 복합재료의 경우, 10~15 wt%Cu 조성범위를 갖는 합금이 적절한 열팽창률(6~7 ppm/K), 비교적 높은 열전도도(170 W/mK), 그리고 양호한 microwave 흡수성 등을 가지고 있어, 제조상의 경제적인 이점과 함께 최적 방열재료의 하나로 알려지고 있다.²⁾

10~15 wt%Cu의 낮은 조성을 갖는 W-Cu 합금은 통상적인 용침법으로는 제조하기 어렵다. 이는 Cu 조성을 만족하는 W 골격체의 기공이 용침후 완전치밀화를 보장하는 개기공(open pore)만으로 구성되지 않기 때문이다. 따라서 W-10~15 wt%Cu합금의 제조를 위해서는 소결공정을 수반하여야 하는데, 특히 밀폐형 패키지(hermetic package)용 W-Cu 방열재료의 경우, 복잡한 형상의 효율적 성형가공을 위해 분말사출 성형기술이 이용된다. 그러나 이 공정에서는 사출 및 탈지후, 기공의 양이 50%정도로 많이 잔류하기 때문에 소결공정에 의해 W-10~15 wt%Cu 사출성형체의 완전치밀화를 꾀한다는 것은 매우 어려운 과제이다. 왜냐하면, W-Cu계는 상호불용성인 열역학적 특성으로 인해, 용해도를 갖는 액상소결계에서 진행되는 용

해-재석출에 의한 치밀화를 기대할 수 없다. 따라서 Ni, Co와 같은 제 3원소를 1wt% 이하로 소량 첨가하여 치밀화를 유도하는 활성소결방법이 제시되고는 있으나,^{7,9)} 이 경우 첨가되는 제 3원소는 Cu 기지상과 고용체를 형성하여 전기 및 열전도도를 현저히 저하시키는 문제를 초래한다.

이상에서 기술한 제조법상의 문제를 극복하고 적절한 방열특성을 갖는 W-Cu 복합재료를 제조하기 위한 방안으로 본 연구진에서는 분말사출성형용 원료분말로 응용하기 위하여, 입자미세화와 혼합도를 극대화한 W-Cu 나노복합분말의 합성에 관한 연구를 수행해 왔다. Lee 등¹⁰⁻¹⁵⁾은 W blue powder와 CuO의 혼합산화물을 볼밀링한 후, 최적화 수소환원공정을 거쳐 W-Cu 나노복합분말을 합성하였다. 이렇게 제조된 W-Cu 복합분말은 30 nm 정도의 미세한 입자와 높은 혼합도를 가지고 있어, 제 3원소의 첨가없이 고상소결만으로도 완전치밀화된 균질한 미세구조를 얻을 수 있다. 특히, W-Cu 나노복합분말 수소환원 합성기구에 대해, Lee 등은 볼밀링에 의해 형성된 산화물 agglomerate 내의 미세기공이 환원시 생성되는 수증기 제거통로로 작용하여 분말의 핵생성, 성장속도를 제어하는 중요한 역할을 하고 있음을 밝혀냈다.¹⁶⁾ 즉, 볼밀링에 의해 변화된 산화물 분말의 특성(입도, 혼합도, 기공)은 수소환원반응의 열역학 및 동력학 성질을 결정하는데, CVT(chemical vapor transport) 공정에 의해 진행되는 W 산화물 환원반응의 경우 미세한 입자와 많은 미세기공통로의 존재는 W 성장보다는 핵생성반응에 유리한 낮은 P_{H_2O}/P_{H_2} 을 유지할 수 있어, 결과적으로 나노크기의 W 입자들로 이루어진 나노복합분말이 형성된다고 보고하였다. 이와 같이 초기산화물 분말의 특성 및 미세구조가 W-Cu 나노복합분말 합성에 결정적인 역할을 함에도 불구하고, 이점에 대한 구체적인 연구는 없었다. 본 연구에서는 볼밀링한 W blue powder-CuO 분말의 입도 및 미세구조를 정량적으로 조사하여 이제까지 제시된 나노복합분말 합성기구에 대한 해석을 논의하며, 특히 분말조성이 15 wt%Cu인 W-Cu 원료분말의 특성에 대한 기초연구를 병행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 출발시료로서, W 산화물 분말

은 W blue powder로 순도 99.5% 이상, 평균입도 30 μm , 겉보기밀도 2.4~2.7 g/cm^3 이었으며, Cu 산화물은 CuO로 순도 99.9%, 평균입도 2 μm 이었다. 두 산화물 분말을 최종조성이 W-15 wt%Cu를 갖도록 칭량하여 혼합하였다. 건식혼합은 3차원 혼합기에서 30 rpm으로 30분간 행하였고, 볼밀링은 건식혼합분말을 attritor에서 300 rpm, 1시간의 조건으로 행하였다. 볼과 분말의 중량비는 50:1이었고 용기와 볼(직경 3/16")의 재질은 스테인레스강(SUS 304)이었다. 볼밀링 과정에서 산화물 입자의 영감현상을 방지하기 위해 공정제어제로 메틸알코올을 첨가하였다. 볼밀링 후 시료들을 건조기에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 5시간 건조하여 알코올을 제거하였고, 이어 볼과 함께 100 mesh 체로 체질을 하여 균일한 크기의 산화물 혼합분말을 얻었다. 산화물환원은 수평관상로에서 흐르는 수소분위기(순도: 99.999%, 노점: -76 $^{\circ}\text{C}$)하에 2단계 열처리(200 $^{\circ}\text{C}$, 1시간/800 $^{\circ}\text{C}$, 1시간)하였다. 이때 승온속도는 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었고 냉각은 로냉으로 하였다.

혼합산화물분말과 환원분말의 형상을 주사전자현미경(Philips XL30)으로, 입도 및 입도분포는 레이저 입도분석기(Brookhaven 90Plus)로 조사하였다. 레이저 입도분석기를 이용한 입도분석은 미량의 분말을 분석용매인 부탄올에 넣은 후 초음파를 이용해 5분간 응집체를 분리한 후 분석하였다. W 결정입도는 XRD 분석결과로부터 측정된 선폭증가치를 Sherrer 식¹⁸⁾에 대입하여 계산하였다. XRD 분석은 Mo target을 사용하여 40 kV, 30 mA, 주사속도: 0.5 $^{\circ}/\text{min}$, 측정간격: 0.01 $^{\circ}$ 의 조건으로 행하였다. 환원분말의 혼합상태는 Cu 조성을 SEM-EDX 면분석하여 정량화한 값으로 조사하였다. 면분석은 20,000배로 관찰한 임의의 분석영역을 500 \times 500 nm 크기로 고정하여 20회 실시하였고, 측정된 Cu 조성의 평균을 계산하여 빈도수로 나타내었다. 산화물과 환원분말의 기공특성(크기 및 분포)은 BET(Quantachrome사, Autosorb-1)를 이용하여, 질소의 탈착등온선을 측정해 BJH법¹⁹⁾으로 계산하였다. 또한 기공의 부피는 기공분포곡선의 적분면적으로부터 적분공식 trapezoidal rule²⁰⁾을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합산화물분말

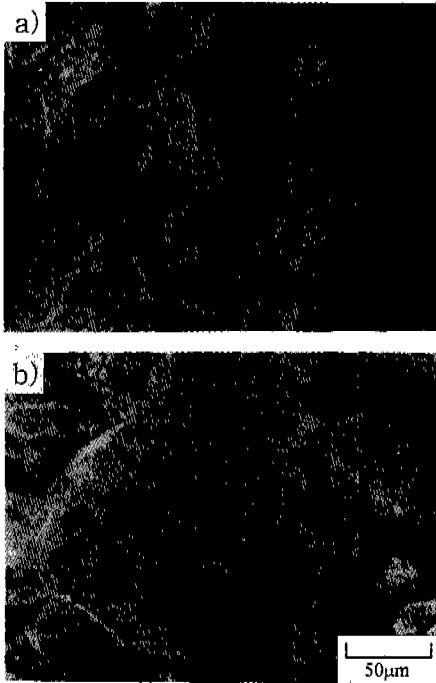


Fig. 1. SEM micrographs of the W-15wt%Cu oxide mixture, (a) dry mixed and (b) ball milled.

그림 1(a, b)은 건식혼합(DM)한 혼합산화물분말과 볼밀링(BM)한 혼합산화물분말을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. DM 분말(그림 1(a))은 20~30 µm의 다면체의 W blue powder의 표면을 미세한 CuO 분말이 도포하고 있는 형태이다. BM 분말(그림 1(b))의 경우, 다면체의 W blue powder는 관찰되지 않고 미세하게 분쇄된 혼합산화물이 30~100 µm 크기의 agglomerate(응집체)를 형성하고 있다. 그러나 각 산화물 개개의 입자는 SEM을 통해 관찰할 수 없었다. 두 혼합산화물분말의 입도분포를 레이저 입도분석기를 이용하여 분석한 결과를 그림 2(a, b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DM 분말(그림 2(a))은 주로 245~253 nm 크기의 입자들로 이루어져 있다. 이는 그림 1(a)의 SEM으로 관찰했던 초기 20~30 µm의 입도와는 다른 값이다. 이러한 차이는 본 실험에 사용된 레이저 입도분석이 용매에 부유된 미세한 입자들만을 선택적으로 측정했기 때문이다. 이에 반해 BM 분말(그림 2(b))은 54~78 nm 크기의 입자들과 소량의 500 nm 크기의 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 결과적으로 볼밀링에 의해 20~30 µm의

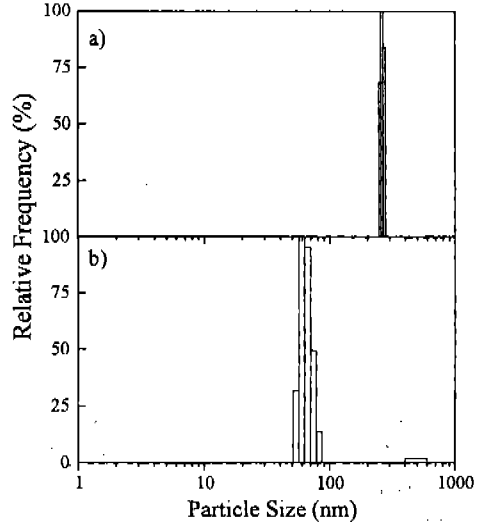


Fig. 2. Particle size distributions of the W-15wt%Cu oxide mixtures, (a) dry mixed and (b) ball milled, measured by laser particle size analyser.

크기를 갖는 원료 산화물분말들이 평균 54~78 nm 크기의 입자들로 분쇄·혼합되어, 최종 30~100 µm 크기의 응집체를 형성했음을 확인하였다.

그림 3은 DM과 BM 혼합산화물에서 W 산화물상의 결정입도를 알아보기 위해 XRD 분석한 결과이다. 중첩된 피크중 첫 번째는 WO_{2,9}(monoclinic 구조)의 (302)면에서 회절된 피크이고, 두 번째 피크는 WO_{2,9}의 (010)면과 WO_{3,0}(triclinic 구조)의 (020)면에서 회절된 피크이다. 세 번째 피크는 WO_{2,9}의 (303)면과 WO_{3,0}의 (200)면에서 회절된 피크이다. WO_{2,9}와

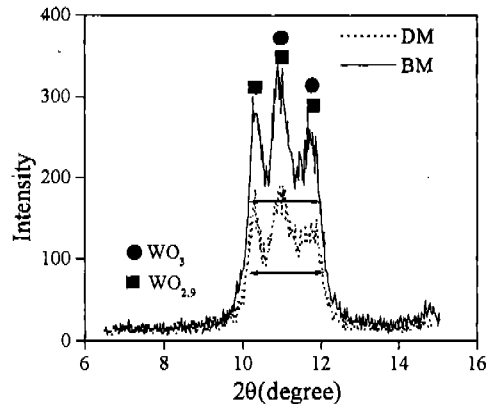


Fig. 3. X-ray diffraction peak of W blue powders in dry mixed and ball milled oxide mixtures.

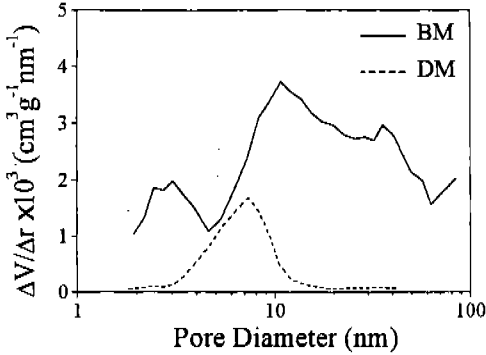


Fig. 4. Pore size distributions obtained by the nitrogen desorption isotherm method of BET for dry mixed and ball milled oxide mixtures.

WO_{3.0} 상의 정확한 결정입도는 각각의 회절피크가 중첩되어 정확히 계산할 수 없었다. 그러나 중첩된 피크의 반가폭이 DM 분말과 BM 분말 모두 같은 값 (0.031348°)을 나타내어 불밀링여부에 관계없이 W 산화물상의 결정입자의 크기는 같다고 간주하였다. 즉, 불밀링이 W 산화물의 입도만 작게 할 뿐, 결정립 크기에는 영향을 주지 않는다고 생각된다.

이상의 SEM 관찰 및 레이저 입도분석결과는 응집체를 구성하는 주요 구조인자인 미세기공에 대해서는 아무런 정보를 알려주지 못한다. 이미 보고된 바와 같이 BM 산화물 분말응집체의 미세기공이 환원 반응을 제어하여 나노분말 형성과정을 좌우한다는 점을 토대로 할 때, 미세기공구조에 대한 이해는 매우 중요하다. 그림 4는 BET 분석을 통한 BM 분말시편의 기공양과 분포를 나타내고 있다. 본 실험에 사용된 BET system의 측정제한범위로 인해 100 nm 이상의 기공들은 측정에서 제외되었다. 그림에서 보는 바와 같이, DM 분말에서는 ~10 nm 크기의 비교적 적은 양의 기공들이 log normal 분포를 하고 있는 반면, BM 분말은 ~2 nm와 ~10 nm 크기의 기공들이 bimodal 분포와 함께, 그 양도 상당히 증가하였다. 즉 분쇄혼합에 의해 DM 분말에서는 미미했던 100 nm 미만(2~4 nm, 20~50 nm)의 기공들이 상당량 증가하였다. 불밀링한 산화물 응집체를 구성하는 W, Cu 산화물 분말입자의 크기가 100 nm 미만인 점과, 기공의 크기가 입도에 크게 의존하는 점을 고려하면, 그림 4의 결과는 타당하다고 생각된다. 결과적으로 그림 1(b)에서 보여준 30~100 μm 크기의 BM 혼합산화물 덩어리들은 54~78 nm 크기의 W-Cu 산화물 입자

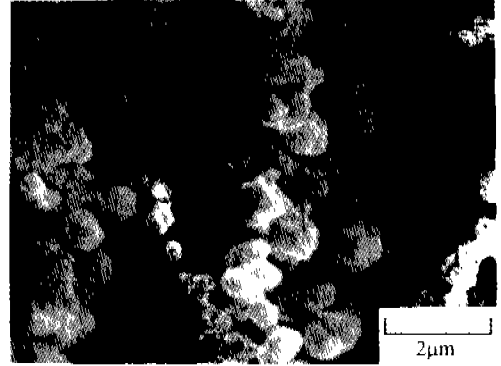


Fig. 5. SEM micrographs of the W-15wt%Cu powders produced by two stage hydrogen reduction (200 °C/1 hr, 800 °C/1 hr) of ball milled oxide mixtures.

들과 2~50 nm 크기의 미세기공들로 이루어 졌음을 알 수 있다. 기공분포곡선의 적분면적은 분말내에 존재하는 미세기공의 총부피를 의미한다. 그림 4의 두 곡선에 대해 기공부피를 계산한 결과에 의하면 DM 분말은 0.016 cm³/g, BM 분말은 0.195 cm³/g으로, 불밀링에 의해 W-Cu 혼합산화물의 미세기공(100 nm 미만)의 12배 가량 증가하였다. 이러한 BET의 결과는 Kim 등¹⁶⁾이 제안한 W 나노입자형성에 미치는 미세기공의 역할에 대한 해석을 뒷받침한다. 즉, 산화물 수소환원시 발생된 수증기의 방출통로로 작용하는 미세기공의 증가는 반응영역을 건조하게 유지하여, 결과적으로 W 핵생성에 유리한 열역학 조건을 형성함으로써 W 나노입자의 생성을 유도하게 된다.

3.2. 환원분말

그림 5는 불밀링한 BM 산화물 분말을 2단계 수소 환원공정으로 제조한 W-15wt%Cu 분말의 형상을 나타내고 있다. 사진에서 보는 바와 같이 W-Cu 분말은 200~500 nm 정도의 크기를 갖는 덩어리 형태의 분말로서, 그림 6의 레이저 입도분석 결과에서 보는 바와 같이 180~360 nm의 분포를 나타내어, 그림 5의 SEM 관찰결과와 일치하고 있다. 덩어리 분말의 성분을 확인하기 위해(즉, W-Cu 복합분말의 여부) 덩어리 입자를 20,000배로 확대하여 500 nm × 500 nm 영역에서 Cu 상에 대한 EDX 면분석을 행하였다. 그림 7(a)은 분석영역(□)을 나타내며, 이에 대한 EDX 분석결과를 그림 7(b)에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이, 덩어리입자는 W 과 Cu 상으로 이루어진 복합상

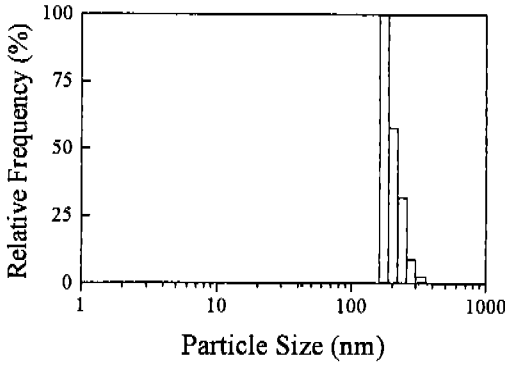


Fig. 6. Particle size distribution of the W-15wt%Cu nanocomposite powder produced by two stage hydrogen reduction (200 °C/1 hr, 800 °C/1 hr) of ball milled oxide mixtures.

임을 확인할 수 있었다. 복합분말내의 W 상의 결정 입도를 알기 위해 (110)면에 대한 X선 피크로부터 계산한 W 상의 평균결정입도가 21 nm로 측정되어, 산화물환원에 의해 제조한 W-Cu 분말이 나노크기의 W 입자들과 Cu 결합상으로 이루어진 복합분말임을 확인할 수 있다.

한편, 그림 5의 W-Cu 복합분말에서 W 입자가 관찰되지 않는 것은 미세한 W 입자들이 Cu 상으로 덮

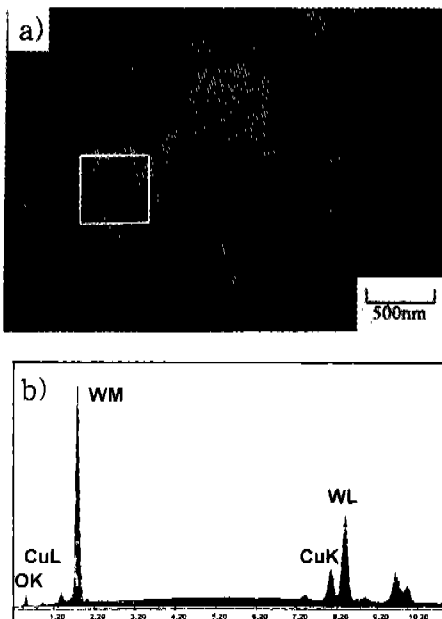


Fig. 7. EDX analysis(b) for W-15wt%Cu nanocomposite powder (□ in (a)).

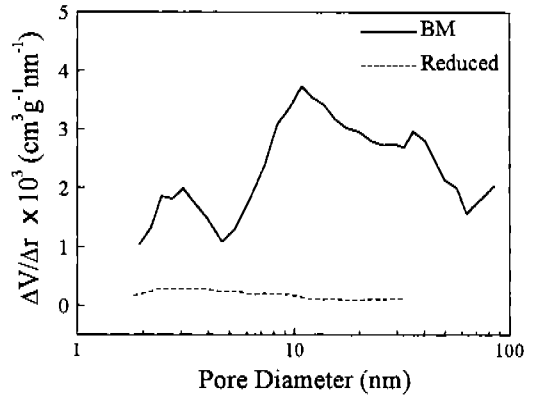


Fig. 8. X-ray diffraction peak of W(110) in W-15wt%Cu nanocomposite powder.

여 있기 때문이다. 이러한 미세구조의 형성은 근본적으로 2단계 환원공정에 크게 영향을 받은 것으로 생각된다.²³⁾ 200°C에서 먼저 형성된 Cu 상이 계속되는 800°C의 W 산화물 환원단계에서 W 표면을 따라 일어나는 빠른 원자확산을 통해 W 입자를 감싸면서 미세한 W 입자들과 결합하여, 결과적으로 W-Cu 응집체를 형성하기 때문이다. 즉, 이러한 W-Cu 응집체의 형성과정은 W-Cu 고상소결에 대한 Lee 등²⁴⁾의 연구결과와 잘 일치한다. 이상의 설명은 BET를 이용한 미세기공의 분석결과에서 잘 뒷받침되고 있다. 그림 8에서 보는 바와 같이 W-Cu 환원분말의 기공분포는 산화물 상태(그림 4)와 비교할 때, 전체적으로 매우 작은 값을 나타내고 있다. 환원분말의 기공부피가 0.0063

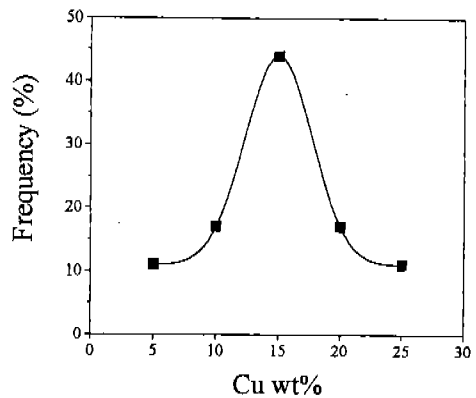


Fig. 9. Pore size distributions obtained by the nitrogen desorption isotherm method of BET for W-Cu nanocomposite powders.

cm³/g을 나타내어, 환원전 산화물상태에 비해 3/100 정도로 크게 감소하였다. 이러한 결과는 Cu 상에 의한 W-Cu 분말의 강한 국부소결과 함께, 미세기공이 감소했음을 의미한다. 특히, W-Cu 복합분말의 혼합 특성은 매우 우수하다. 이에 대한 정량적 증거로, 그림 9는 W-15 wt%Cu 복합분말의 임의 20개 부분에서 EDX 면분석한 Cu 조성의 분포를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 평균 Cu 조성이 14.3 wt%로 목표조성(15 wt%)에 가깝고, 아울러 15 wt%에서 log normal 분포를 하고 있다는 점에서 매우 우수한 균질혼합특성을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Chemical vapor transport(CVT) 반응과정에 의해 진행되는 W 산화물의 수소환원반응 및 W 상의 생성과정은 반응영역의 분위기(수증기분압)조건에 크게 의존한다. 수증기분압이 낮은 건조한 열역학 상태를 유지하는 경우, W 핵생성이 지배적으로 일어나 나노크기의 W 입자를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 불밀링한 W-Cu 혼합산화물을 수소환원할 때 나노크기의 W 입자로 구성된 W-Cu 나노복합분말의 형성기구에 대한 해석을 분말특성의 정량분석 결과에 기초하여 확인하였다. 수소환원과정에서 발생하는 수증기의 방출통로로 작용하는 미세기공들이 불밀링한 산화물 응집체에 많은 양으로 존재하고 있음은, BM 산화물의 반응영역이 건조한 분위기를 유지하여 미세한 W 입자의 생성을 유리하게 했다는 해석을 뒷받침한다. 2단계 환원후, 형성된 W-Cu 나노복합분말은 180~360 nm 크기의 미세기공이 거의 소멸된 응집체로, 21 nm의 W 입자들이 Cu 상에 의해 균일하게 결합을 이루고 있는 구조를 나타내었다. 아울러 이러한 결과는 W-Cu 복합분말이 W, Cu 두 상간의 고상소결에 의해 형성되는 것임을 의미하는 증거이다. 기술적인 측면에서, 본 연구에서 얻은 W-15 wt%Cu 나노복합분말합성에 대한 결과는 마이크로전자소자용 방열재 제조를 위한 원료분말제조의 공정최적화를 위한 기초를 제공한다는 점에서 의의가 있다.

5. 감사의 글

본 연구는 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재

단 우수연구센터 지원연구비에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. Zweben and K. A. Schmidt, Packaging Vol. 1 of *Electronic Materials Handbook* (Materials Park, OH: ASM, 1989).
2. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson, Intern. J. Powder Metallurgy, **30**(2) (1994) 205.
3. A. H. Kumar and R. R. Tummala, J. Met., **44** (1992) 10.
4. J. Knickerbocker, Ceramic Bull., **71** (1992) 1393.
5. *Composite Materials Handbook*, 2nd Ed. (Ed. by M. Schwartz), New York, McGraw-Hill, (1992).
6. Composite, Vol. 1 of *Engineered Material Handbook* (Materials Park, OH : ASM International, 1987).
7. J. S. Lee, H. H. Hwang and H. Shin, Intern. J. Refractory Metals and Hard Materials, **9** (1990) 46.
8. W. J. Huppmann and W. Bauer, Powder Metall, **18** (1975) 249.
9. H. S. Cannon and F. V. Lenel, *Plansee Proceedings* (Ed. F. Benesovsky), Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, (1953) 106.
10. I. H. Moon and J. S. Lee, Powder Metall., **22** (1979) 5.
11. M. Osaka, Y. Amano, N. Ogasa, and A. Ohtsuka, U. S. Patent, 5,086,333, July 13. (1989).
12. J. S. Lee and T. H. Kim, Nanostructured Materials, **6** (1995) 691.
13. J. S. Lee and T. H. Kim, *Proc. of The Fourth Nisshin Engineering Particle Technology International Seminar*, Dec. 6-8, Osaka (1996) 59.
14. 김태형, 변준, 이재성, 대한금속학회지, **30**(2) (1992) 203.
15. 강택규, 김태형, 이재성, 하이브리드 마이크로일렉트로닉스, **1**(5) (1994) 135.
16. T. H. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee, Nanostructured Materials, **9** (1997) 213.
17. J. S. Lee, T. H. Kim and T. G. Kang, *Proc. World Congress on PM'93*, Kyoto, JSPM (1993) 365.
18. W. D. Schubert, J. Ref. Hard Metals, **9** (1990) 178.
19. R. Haubner, W. D. Schubert, H. Hellmer, E. Lassner, and B. Lux, *ibid.* **2** (1983) 156.
20. B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1978) 284.
21. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., **73** (1951) 73.
22. S. C. Chapra, R. P. Canale, *Numerical Methods for Engineers*, McGraw-Hill Book Company, 2nd Ed. (1990) 478.
23. 김태형, 박사학위논문, 한양대학교 (1995).
24. J. S. Lee, Dissertation, Stuttgart University, Germany (1983).