

## 액상환원법에 의한 CuO-H<sub>2</sub>O 슬러리로부터 미세 구리분말의 제조

안종관\* · 김동진 · 이익규 · 이재령 · 양환진<sup>a</sup>

한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부, <sup>a</sup>중국과학원, 공정연구소

### Synthesis of Fine Copper Powders from CuO-H<sub>2</sub>O Slurry by Wet-reduction Method

Jong-Gwan Ahn\*, Kim Dong-Jin, Ik-Kyu Lee, Jaeryeung Lee and Liang Huanzhen<sup>a</sup>

Division of Materials Utilization, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,  
Daejeon, 305-350, Korea

<sup>a</sup>Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

(Received 6 April 2005 ; Accepted 16 May 2005)

**Abstract** Ultrafine copper powder was prepared from CuO-H<sub>2</sub>O slurry with hydrazine, a reductant, under 70°C. The influence of various reaction parameters such as temperature, reaction time, molar ratio of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PVP and NaOH to Cu in aqueous solution had been studied on the morphology and powder phase of Cu powders obtained. The production ratio of Cu from CuO was increased with the ratio of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu and the temperature. When the ratio of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu was higher than 2.5 and the temperature was higher than 60°C, CuO was completely reduced into Cu within 40 min. The crystalline size of Cu obtained became fine as the temperature increase, whereas the aggregation degree of particles was increased with the reaction time. The morphology of Cu powder depended on that of the precursor of CuO and processing conditions. The average particle size was about 0.5 μm.

**Keywords** : Preparation, Copper powder, Copper oxide, Slurry, Wet-reduction

## 1. 서 론

최근 초전도 재료, 비정질 합금, nano-composite 재료 등 우수한 물성과 기능성이 요구되는 재료에는 대부분 미립 금속분말이 사용되고 있고, 첨단전자공업의 발전에 따라 전도성 잉크, 페이스트 그리고 전기재료 접착제의 원료로 사용되는 마이크론 단위의 금속 및 귀금속분말<sup>1)</sup>의 사용량이 급증하고 있다. 전도성 잉크와 페이스트는 혼성미세회로의 전도성 회로망이나 다층 세라믹 페이스트의 내부 전극과 같은 전자부품을 생산하기 위한 후막(~10 μm 이하의 두께) 처리기술에 널리 사용되고 있다. 후막필름의 주성분으로는 대부분 Ag, Au, Pd, Pt 와 같은 귀금속분말이 사용되고 있으나 최근에는 이들의 혼합물 또는 합금, 그리고 일부는 보다 저렴한 Cu, Ni과 같은 금속

분말로 대체되고 있다<sup>1-6)</sup>.

현재 대부분의 금속분말은 화학적방법, 전기적방법, 물리적방법(atomization and milling), 열분해법 그리고 수용액 또는 유기용매에서 금속화합물의 환원처리법 등을 통하여 제조<sup>7)</sup>하고 있으며 금속분말의 제조방법에 따라 밀도, 비표면적, 입도, 형태 그리고 입도분포 등 물리·화학적 특성이 달라진다. 후막필름용 금속분말은 대부분 순도가 높은 금속을 얻을 수 있는 수용액 또는 유기용액으로부터 화학환원법<sup>8)</sup>으로 합성하고 있다.

전자소재용 구리분말은 수용액상의 구리염(cupric salt)을 무기 또는 유기환원제에 의한 균일반응(homogeneous reaction) 및 고체상태의 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>, CuCO<sub>3</sub> 등을 슬러리화하여 구리분말을 합성하는 불균일반응<sup>5,9)</sup>(heterogeneous reaction)에 의해

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

제조되고 있다. 이때 사용되는 환원제는 hydrazine, NaBH<sub>4</sub> 및 sodium hypophosphate 등이 있다. 균일 반응에 대한 연구로는 CuSO<sub>4</sub> 용액으로부터 구리분말을 제조하는 연구 등이 많이 수행되어왔다. Park<sup>10)</sup> 등은 CuSO<sub>4</sub> 용액으로부터 hydrazine을 이용하여 약 300 nm의 구리분말을 제조하였다.

본 연구에서는 구리염을 이용하지 않고 구리산화물 즉 CuO를 증류수와 혼합하여 슬러리화한 다음, 환원제인 hydrazine을 사용하여 용액중에서 미세 구리분말을 제조하였다. 이러한 불균일 반응법에 의한 구리분말의 제조에 관한 연구는 Liu<sup>11)</sup> 등은 환원제로 Formaldehyde를 이용하여 Cu<sub>2</sub>O로부터 구리분말을 제조하는 연구를 수행하였다. 이 방법은 구리 원광으로부터 직접 구리분말의 제조가 가능함으로 실제 공정에 적용이 가능하며, Cu 도금폐수 슬러지를 정제하여 이로부터 구리분말의 제조에 응용할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 실제 구리원광으로부터 구리분말을 제조하는 기초연구로 CuO로부터 구리분말을 제조하는 연구를 수행하고자 이에 영향을 미치는 환원제, 착화제, 분산제의 몰비, 반응온도, 반응시간 등의 실험변수에 따라 구리분말을 제조하고 형상 및 결정상에 대해 고찰을 행하였다. 또한 비표면적 및 열 분석을 통해 제조된 분말의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 Cu의 원료물질은 CuO(Junsei Chemical Co.), 환원제로 hydrazine hydrate(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, DC Chemical), 분산제로 polyvinylpyrrolidone (PvP, K-30, Junsei Chemical Co.), pH 조절을 위해 NaOH(Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며, 개략적인 실험 공정을 그림 1에 나타내었다.

그림 1에서 보는 바와 같이 10 g CuO, PvP 및 NaOH를 항온조의 반응용기에서 증류수 250 ml와 혼합 후, 350 rpm으로 교반하면서 실험온도에 도달하면 환원제인 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O를 첨가하며 반응하였다. 이때 온도는 자동온도 컨트롤러를 이용하여 실험온도의 ±0.5°C로 유지하였다. 생성물은 고액분리 후 분말의 표면 산화방지를 위하여 증류수로 3회 세척한 다음, 알코올로 2회 세척하고 0.5% tannic-acetone 용액으로 3회 세척 후, 80°C의 진공오븐에서 건조하였다. 이때 사용된 tannic acid는 구리 표면에서 하이드

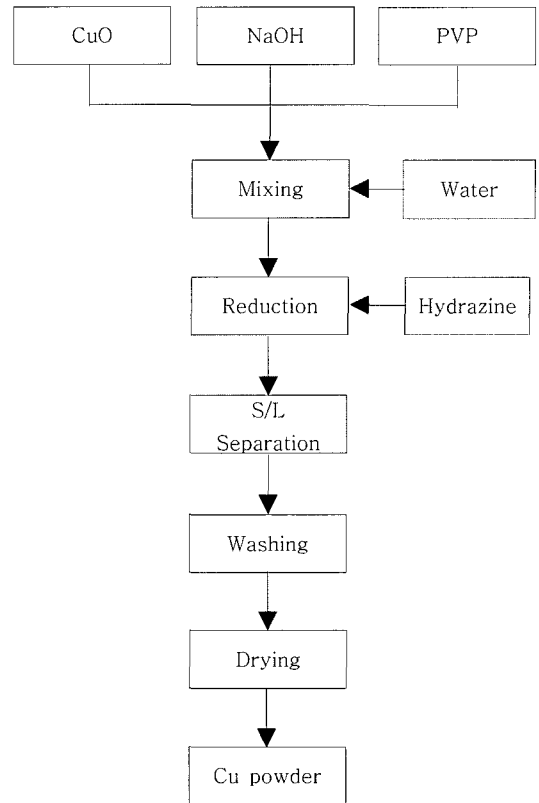


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of Cu powder.

록실막을 형성시켜 산화를 방지한다고 알려져 있다<sup>12)</sup>.

실험변수로는 반응시간 20~40 min., 반응온도 40~60°C, 환원제로 사용한 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 농도는 수용액중의 Cu에 대한 몰비(molar ratio, MR) 0.5~2.6으로 변화하여 실험을 진행하였다. 또한 착물형성제인 NaOH는 Cu에 대한 몰비 0~1.0, 분산제인 PvP는 Cu에 대한 몰비 0.31~2.0으로 변화시킨 각각의 조건에서의 합성한 후 얻어진 입자의 크기 및 형상을 관찰하였다.

합성된 분말의 결정상은 XRD(Rigaku Dmax 2200, Japan)으로 분석하였으며, 입자크기 및 형상은 Particle size analyzer(Mastersizer 2000, Malvern Co. USA)와 SEM(JEOL ASEM JSM-6380LA)을 이용하여 관찰하였다. 또한 생성된 분말의 정량적인 순도 분석은 AAS(Perkin-elmer, AA100) 및 ICP(Perkin-elmer, ICP-Mass, ICP 2300)로 분석하였다. 그리고 비표면적은 BET(Tristar 3000)을 이용하여 측정하였고, TGA-DTA(DTG-60H, Shimadzu)를 이용하여 온

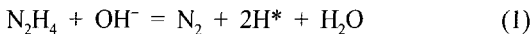
도변화에 따른 생성물의 중량 변화를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

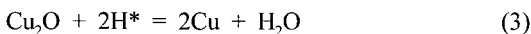
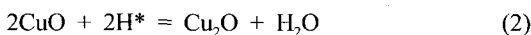
#### 3.1. 환원제의 영향

본 연구에서 사용된 환원제는 hydrazine(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)으로 알칼리 영역에서 주로 사용되는 환원제이다. 알칼리 영역(pH > 7)에서 수용액중에서 hydrazine의 표준 산화환원 전위(E°)<sup>13)</sup>는 +1.16 V이다. 또한 hydrazine은 반응 후 어떤 침전물도 형성하지 않고 자기분해를 않고 안정하다는 특징이 있다. 환원제에 의해 금속이온의 환원 가능 여부는 금속의 용액중에서 전위와 각 환원제의 산화환원전위를 조사함으로써 알 수 있다. Kim<sup>14)</sup>은 수용액중에서 금속이온들의 Eh-pH diagram을 조사한 결과, 표준수소 전극에 대해 pH 4 이하에서는 원자상 수소에 의해 은 및 구리까지 환원됨을 보고하였다. 산 영역에서 원자상 수소를 제공하는 환원제는 거의 없고 반응시간 및 반응 효율이 낮기 때문에 금속의 환원반응은 알칼리 영역에서 행하고 있다. 또한 착화제를 사용시 알칼리 영역에서 모든 금속의 착화 이온이 수소보다 귀한 위치에 있으므로 알칼리성 영역에서 모든 금속이온은 환원제에 의해 쉽게 석출<sup>15)</sup>이 되며 Ag, Cu, Fe, Ni 및 Co 등 비교적 전위가 높은 금속은 아인산, 차아인산, 수소화붕소, hydrazine과 같은 환원제에 의해 쉽게 석출되는 것을 알 수 있다.

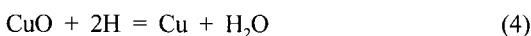
본 연구에서 hydrazine을 이용하여 콜로이드 상의 CuO를 환원시 hydrazine의 분해반응식은 식 (1)과 같다.



이때의 반응은 불균일반응(Heterogeneous reaction)이며, 고체상태의 CuO 표면에서 반응이 일어난다. H\*는 원자상 수소이고, H\*가 CuO의 표면에 흡착하고 CuO의 환원반응이 발생<sup>16)</sup>한다. 또한 원자상 수소와 CuO와의 반응은 식 (2) 및 (3)과 같이 된다.



전체 반응은 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.



동시에 식 (5)의 수소 기체 발생과 같은 부반응이 발생한다.



hydrazine을 이용한 금속의 환원반응시 hydrazine은 금속 환원뿐만 아니라 부반응인 수소발생에 소모된다.

이상의 식 (1)~(5)까지 살펴본바와 같이 구리 농도에 대한 환원제의 비가 전체 반응에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 환원제인 hydrazine과 Cu 농도의 비를 변화하여 얻은 생성물의 XRD 결과와 형상을 살펴보았다. 그림 2는 Cu에 대한 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 몰비를 0.5, 1.0, 1.5 및 1.94로 변화하면서 얻은 생성물의 XRD 결과이다. 이때의 실험 조건은 Cu의 농도 40 g/l, 온도 60°C, 반응시간 40 분, Cu에 대한 PVP 및 NaOH의 몰비는 0.31 및 0.25이다. 그림 2에서 보면, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu=0.5인 경우에는 Cu, CuO 및 Cu<sub>2</sub>O가 발견되는 것을 알 수 있다. 2-theta 값이 33.5~40 및 61~63에서 CuO 및 Cu<sub>2</sub>O가 발견되는 것으로 보아 전체적으로 환원반응이 충분히 되지 않았음을 알 수 있다. 이러한 CuO 및 Cu<sub>2</sub>O는 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 몰비가 증가함에 따라 사라지며 몰비가 1.0 이상일 경우에는 Cu peak만 발견할 수 있다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 본 실험의 CuO 환원반응은 반응식 (1)~(5)의 거동에 따라 반응이 진행됨에 따라 Cu 1몰에 hydrazine 1몰이 소모됨을 알 수 있다. 또한 Park의 연구결과<sup>10)</sup>에서 보고한 바와 같이, MLCC 외부전극용으로 사용되는 상용화된 Cu 분말

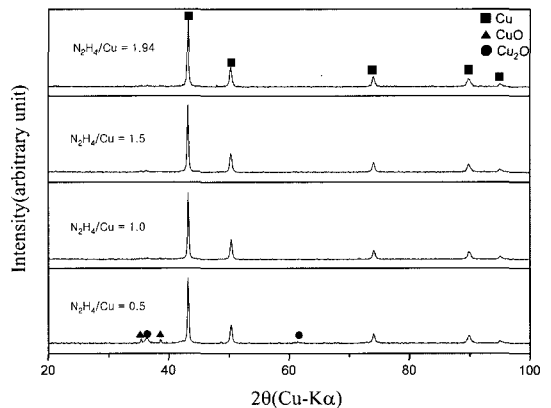


Fig. 2. XRD patterns of copper powders obtained at various molecular ratio of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> to Cu (temp. 60°C, time 40 min., PVP/Cu=0.31, NaOH/Cu=0.25).

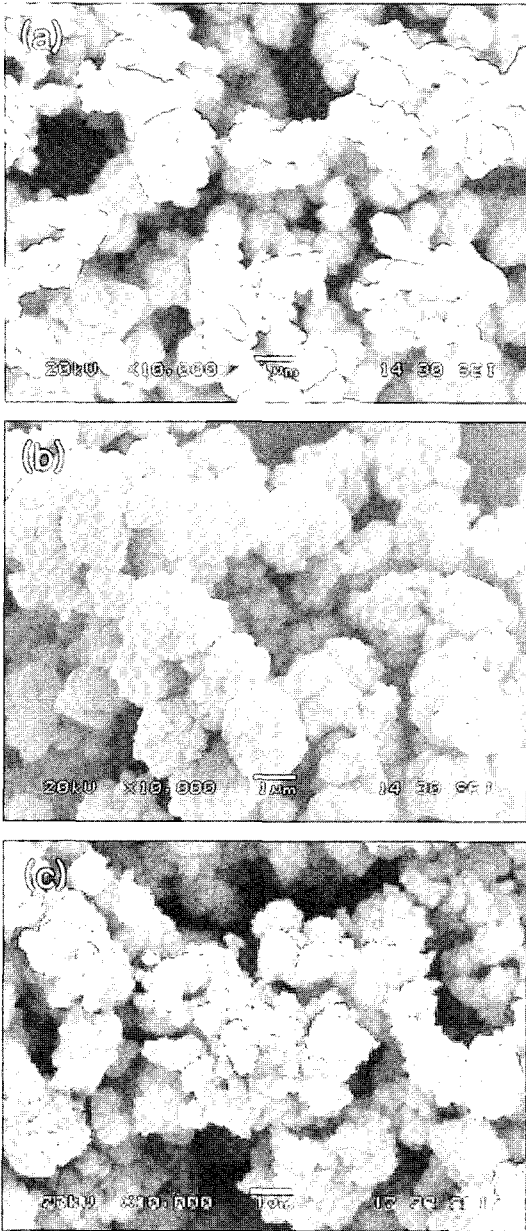


Fig. 3. SEM images of copper powders obtained at 60°C for 40 min., PVP/Cu=0.31 and NaOH/Cu=0.25 with (a)1.0, (b)1.5, and (c) 1.94 of the molecular ratio of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> to Cu in water solution.

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 몰비를 Cu에 대한 환원제의 몰비를 0.1, 1.5 및 1.94로 변화함에 따라 합성된 Cu 분말의 SEM 사진을 나타낸 그림이다. 그림 3에서 알 수 있듯이 전체적으로 분말의 형상은 입형이 매우 불규칙한 부정형을 나타내었다. 또한 환원제의 첨가량에 상관없이 심하게 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 환원제의 첨가량 증가에 따라 생성된 1차 생성입자 크기는 감소함을 보여주고 있다. 실제 SEM 및 image analyzer상으로 분석한 Cu 분말의 1차 생성입자의 크기는 환원제의 몰비가 1.0에서 1.94로 증가함에 따라 평균 1.2 μm에서 0.5 μm로 입도가 작아지고 있다. Park의 연구<sup>10)</sup>에서도 환원제의 증가가 분말의 입도를 증가시킨다고 보고하며 본 연구에서도 같은 결과를 보이고 있다. 이러한 이유는 환원제의 농도가 증가함에 따라 환원반응에 따른 핵생성의 수가 증가하여 입도가 작아지는 것으로 사료된다.

### 3.2. NaOH 첨가량 변화에 따른 영향

반응식 (1)에 따라 1 몰의 hydrazine의 분해 반응 시 1몰의 [OH<sup>-</sup>] 이온이 소모하게 됨으로 hydrazine은 알칼리 영역에서 강한 환원제 역할을 할 수 있다. 그러므로 용액의 pH가 환원반응에 많은 영향을 미치게 된다. 일반적으로 환원제로 hydrazine을 사용할 경우에는 NaOH 또는 NH<sub>4</sub>OH 등을 첨가하여 pH를 10이상<sup>17,18)</sup>으로 증가시켜 환원반응을 시작하게 된다. 본 연구에서도 NaOH 첨가량 변화에 따른 생성물의 XRD pattern 및 형상을 조사하였다. 그림 4에 NaOH 첨가량을 Cu에 대한 몰비로 0.0, 0.25, 0.75 및 1.0으로 변화시키면서 생성된 반응물의 XRD pattern 결과를 나타낸 것이다. 이때의 실험 조건은 Cu의 농도 40 g/l, 반응온도 60°C, 반응시간 40분, Cu에 대한 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 및 PVP의 몰비는 1.94 및 0.25이다. NaOH가 첨가하지 않았을 경우에는 미환원된 CuO 및 Cu<sub>2</sub>O의 peak이 관찰되나 0.25 이상일 경우에는 Cu의 peak만 관찰된다. 즉 NaOH의 몰비가 0.25 이상일 경우에는 미반응한 CuO는 존재하지 않고 모두 Cu로 환원됨을 알 수 있다. 반응식 (1)에 따라 1몰의 hydrazine이 분해하여 2몰의 원자상 수소로 분해시에는 1몰의 [OH<sup>-</sup>] 이온이 필요하나 본 실험에서는 NaOH의 몰비가 약 0.5몰 이상에서부터 전체적으로 Cu가 환원됨을 보여준다. 이러한 이유는 식 (6)~(9)에 나타내었다. NaOH를 첨가하지 않고

의 XRD pattern과 동일함을 알 수 있다. 본 실험에서 환원제의 첨가량에 따라 제조된 Cu 분말(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu = 0.5인 경우 제외)의 XRD pattern은 상용화하여 판매되는 Cu 분말과 동일하다. 그림 3은 Cu에 대한

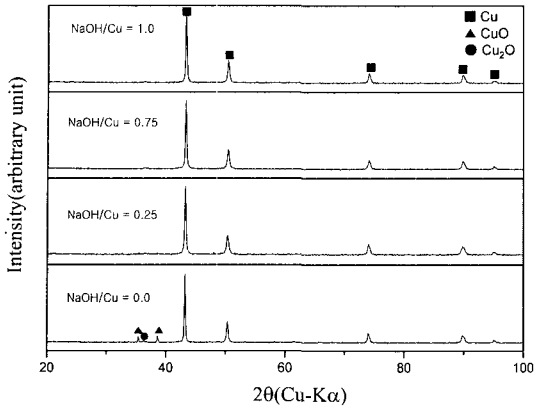
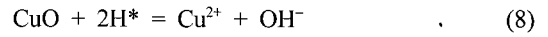
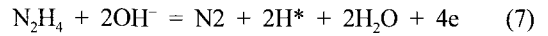
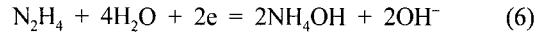
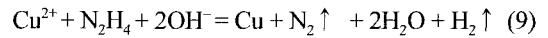


Fig. 4. XRD patterns of copper powders obtained at various molecular ratio of NaOH to Cu in water solution at 60 °C for 40 min. (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu=1.94, PvP/Cu=0.25).

hydrazine을 이용하여 중성의 용액에서 환원반응을 진행시키는데는 식 (6)-(8)과 같은 반응<sup>19)</sup>이 진행된다.



식 (6)에서 hydrazine은 자체 분해하여 암모니아를 형성하고 2몰의 수산화 이온을 발생하게 되며 이 수산화 이온이 식 (7)과 같이 hydrazine의 분해반응을 촉진하여 4몰의 전자와 2몰의 원자상 수소를 발생하게 된다. 또한 식 (8)에서 발생한 Cu<sup>2+</sup> 이온은 용액에 용해하여 식 (9)의 반응에 따라 환원된다.



이상의 식에서 살펴본 바와 같이 일부의 hydrazine이 분해하여 수산화 이온을 발생하기 때문에 Cu의 몰비에 비해 적은 양의 수산화 이온이 존재해도 충분한 반응이 일어나는 것으로 사료된다. 그림 5는 Cu에 대한 NaOH의 몰비를 0.0, 0.25, 0.75 및 1.0

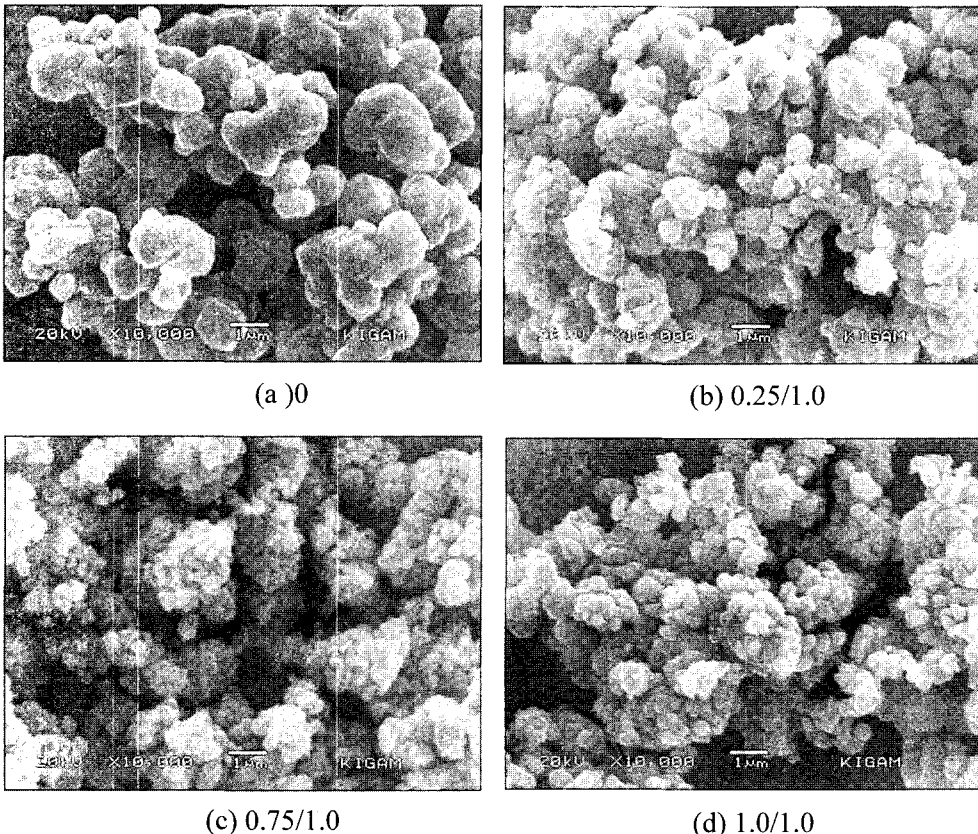


Fig. 5. SEM images of copper powder obtained at different molecular ratio of NaOH to Cu.

으로 변화시키면서 생성시킨 Cu 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 그림 5를 보면 전체적으로 분말의 형상은 입형이 매우 불규칙한 부정형의 형상을 나타내고 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 첨가한 NaOH의 몰비가 증가함에 따라 분말의 입도는 약 2 μm에서 0.5 μm로 입도가 작아짐을 확인할 수 있다. NaOH가 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기가 작아지는 이유는 용액중에 [OH<sup>-</sup>]이온이 증가함에 따라 hydrazine의 분해반응이 증가하고 이러한 분해반응에 따라 환원반응이 빨리 진행되어 핵성장보다 핵생성이 용이하기 때문으로 사료된다. NaOH의 몰비가 0.75 이상에서는 입도는 0.5 μm이며 응집형태가 거의 동일한 형상을 나타내고 있다.

3.3. 반응온도의 영향

반응온도의 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 40, 50, 60°C로 변화시키면서 생성된 반응물의 결정성을 그림 6에, SEM 사진을 그림 7에 나타내었다. 그림 6에서 보면, 반응온도 40 및 50°C의 XRD 회

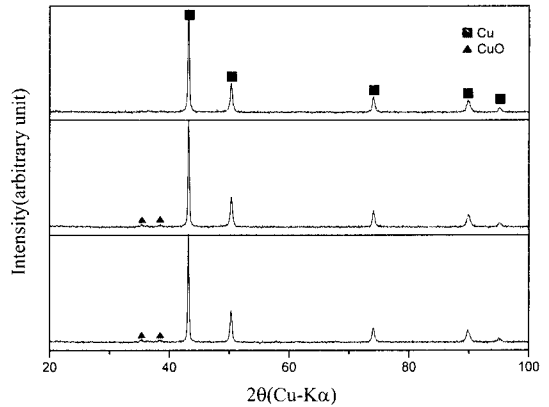


Fig. 6. XRD patterns of copper powders obtained at various temperature in the condition of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu= 1.94, PVP/Cu=0.31 and NaOH/Cu=0.25 for 40 min. (a) 40°C (b) 50°C (c) 60°C

절상에서 CuO의 peak이 관찰되는 것으로 보아 환원반응이 전체적으로 이루어지지 않았음을 알 수 있으며 온도가 증가함에 따라 CuO의 peak의 intensity가 사라지는 것을 관찰할 수 있다. 또한 본 실험을 통하

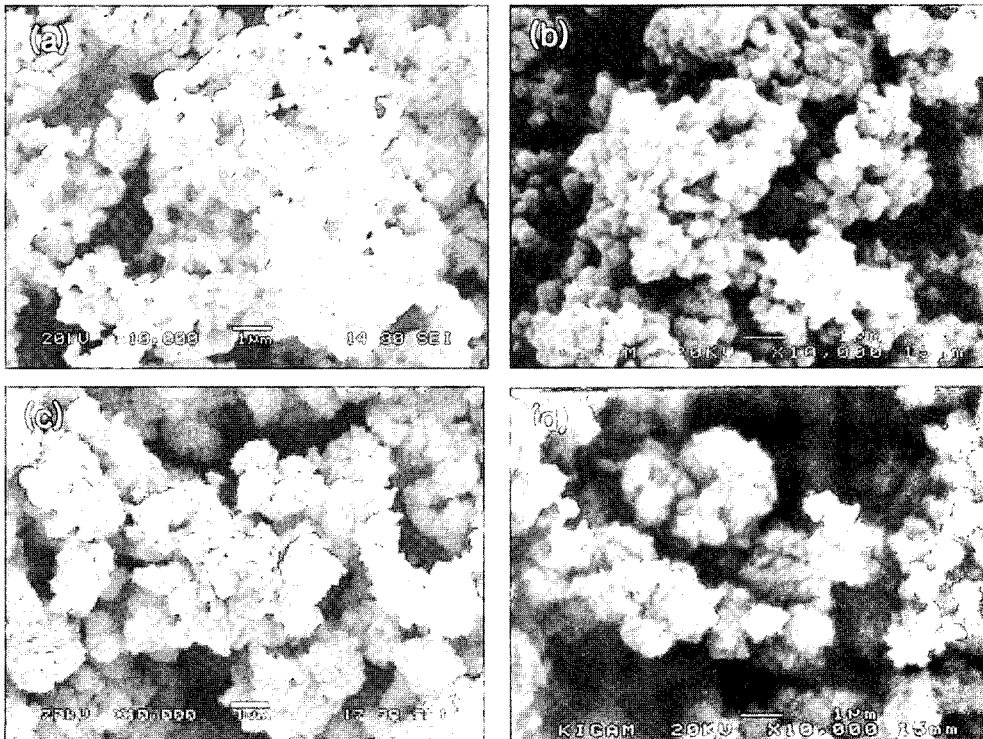


Fig. 7. SEM images of copper powder obtained at various temperature in the condition of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu=1.94, PVP/Cu= 0.31 and NaOH/Cu=0.25 for 40 min. (a) 40°C (b) 50°C (c) 60°C (d) 70°C

합을 확인할 수 있었다. 온도가 40~50°C인 경우에는 침적시간이 10분정도 소요되나 60°C 이상의 경우에는 5분 이내로 단축시킬 수 있었다. 그림 7은 온도에 따른 반응생성물의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 분말의 입도가 작아짐을 알 수 있다. 그림 7의 (a)와 (b)인 40~50°C 인 경우에는 입도가 약 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  정도이며, (c)와 (d)인 60~70°C 인 경우에는 입도가 약 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  정도로 나타나고 있다. 또한 전체적으로 분말은 심하게 응집되어 있으며 이러한 응집도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 온도가 증가함에 따라 환원반응이 더 빠르게 진행함에 따라 핵생성과 핵성장이 동시에 이루어지기 때문으로 사료되며 1차 생성된 작은 입자의 발반력이 적어 응집된다고 보고<sup>17)</sup>하고 있다. 또한 LaMer<sup>20)</sup>는 응집을 방지하기 위해서는 한번 핵생성이 일어난 후에는 농도가 핵생성이 일어나지 않는 과포화농도 이하로 감소되어야 핵성장에 의해 단분산의 입자를 제조할 수 있다고 설명하고 있다. 본 연구에서도 응집을 줄이기 위해서는 60°C에서 환원제의 농도를 적절히 조절하는 것이 유리할 것으로 사료된다.

#### 3.4. 반응시간의 영향

CuO의 환원반응에 따른 반응 시간의 영향을 알아보기 위하여 반응시간을 20, 30, 40 분으로 변화시키면서 반응한 생성물의 XRD pattern을 그림 8에 나

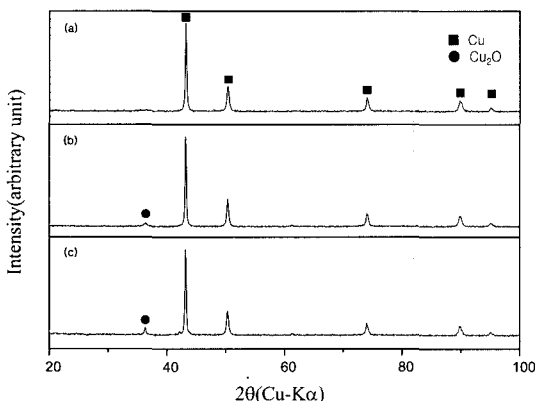


Fig. 8. XRD patterns of copper powders obtained at various reaction time at 60°C ( $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu}=1.94$ ,  $\text{PVP}/\text{Cu}=0.31$ ,  $\text{NaOH}/\text{Cu}=0.25$ ). (a) 20 min. (b) 30 min. (c) 40 min.

타내었다. 반응시간이 증가함에 따라  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 peak이 점차 감소함을 알 수 있다. 또한 CuO의 peak은 보이지 않고 반응식 (2)에서 보느냐와 같이 중간생성물인  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 존재하는 것을 관찰 할 수 있다. LaMer<sup>20)</sup>는 분말의 합성시 시간에 따라 과포화기(I), 핵생성기(II), 핵성장기(III) 등으로 구분되며 이에 따라 본 실험을 분석하면 반응시간 20~30분은 핵생성기로 중간생성물인  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 나타나며, 40분 이후에는 핵생성이 완료되고 1차 생성된 핵이 성장을 하는 핵성장기에 도달한 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서의 최적 반응시간은 40분 이후가 양호할 것으로 사료된다.

#### 3.5. 첨가제(Polyvinyl pyrrolidone, PVP, K-30) 물비의 영향

Cu 분말의 분산도를 증가시키고 표면산화를 방지<sup>21)</sup>하기 위하여 Polyvinyl pyrrolidone(PvP, K-30, polymerization degree 360)를 Cu농도에 대한 물비를 0.31, 0.5, 1.0으로 변화시키면서 각각 제조된 생성물의 XRD pattern을 그림 9에 나타내었다. Cu에 대한 PVP의 물비가 0.31일 경우에는 미반응된 CuO 및  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 peak이 관찰되지 않으나 PVP의 물비가 0.5 및 1.0으로 증가함에 따라 환원반응의 중간생성물인  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 peak이 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 실험중에서 구리 고유의 붉은색에서 전조과정 중에 검은색의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 발견됨을 육안으로 관찰할 수 있다. 이러한 이유는 과잉의 PVP가 구리 표면에 존재하여

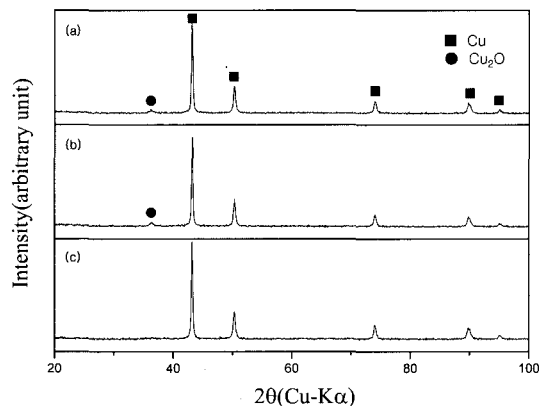


Fig. 9. XRD patterns of copper powders obtained at various molecular ratio of PVP to Cu in water solution at 60°C for 40 min. ( $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu}=1.94$ ,  $\text{NaOH}/\text{Cu}=0.25$ ). (a) 1.0 (b) 0.5 (c) 0.31

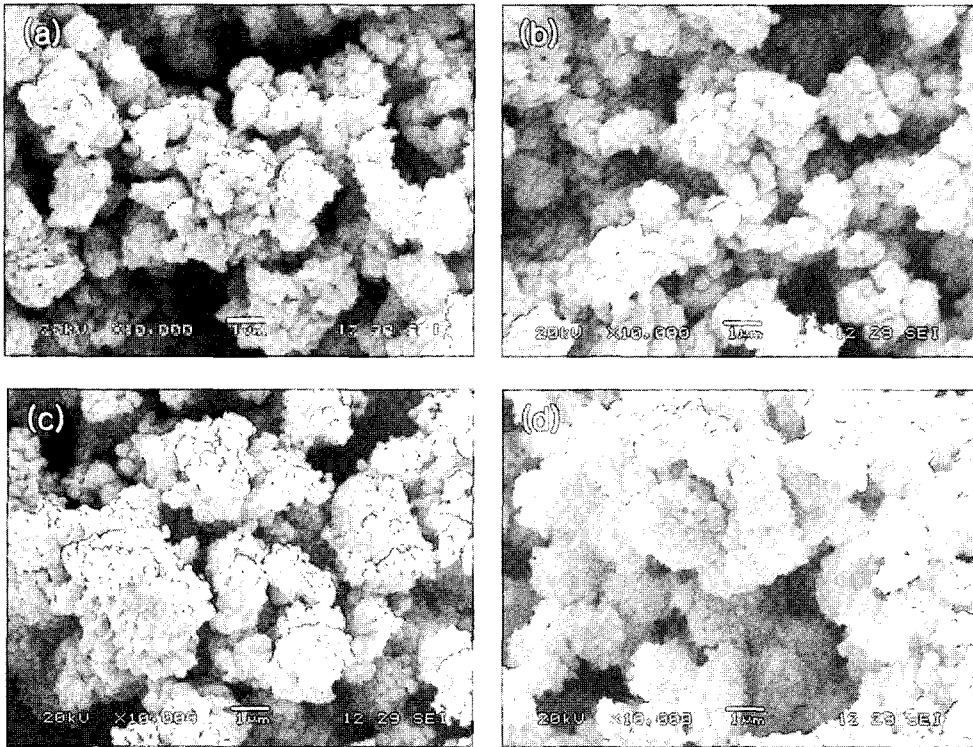


Fig. 10. SEM images of copper powders obtained at various molecular ratio of PVP to Cu in water solution at 60°C for 40 min. (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Cu=1.94, NaOH/Cu=0.25). (a) 0.31 (b) 0.5 (c) 1.0 (d) 2.0

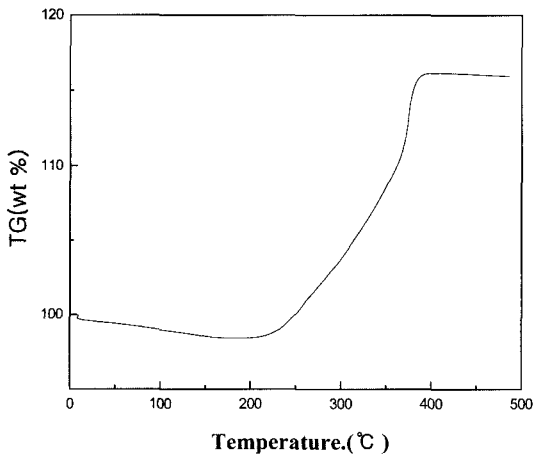


Fig. 11. TGA curve of the copper powders obtained at 60°C for 40 min. with the molecular ratio of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PVP and NaOH at 1.0, 0.31 and 0.25 to Cu.

건조과정에서 산화되어 Cu<sub>2</sub>O가 생성된 것으로 사료된다. 본 실험조건에서는 PVP 몰비는 0.31인 조건에서 미반응 구리 산화물이 없는 구리분말을 생성할 수

있다. 그림 10은 구리에 대한 PVP의 몰비를 0.31, 0.5, 1.0, 2.0으로 변화시키면서 제조한 생성물의 SEM 사진을 나타내었다. 전체적으로 분말의 형상은 불규칙한 무정형이며 응집된 모습을 나타내고 있다. PVP 몰비가 증가함에 따라 응집도는 증가하며 분말의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 이는 Satake<sup>22)</sup>가 보고한 바와 같이 분산제가 구리 입자의 표면에너지 변화를 시켜 1차 생성입자의 응집을 제한하거나 촉진시키며 입체장애효과(steric effect)로 작용하여 초미립 범위에서 입자크기를 감소시킨 것으로 사료되며, 분산제의 증가가 응집을 증가시킨 것은 과잉량의 분산제의 첨가가 화학적 결합에 의해 거대 분자상을 형성<sup>23)</sup>함으로써 입자들의 응집에 의해 거대한 입자가 형성된 것으로 사료된다. 또한 PVP의 몰비가 0.31에서 1.0으로 증가함에 따라 비표면적이 2.31 m<sup>2</sup>/g에서 3.17 m<sup>2</sup>/g으로 증가하여 분말의 미세화를 확인할 수 있었다.

### 3.6. Cu 분말의 열분석(TGA) 특성

그림 11은 합성된 구리분말의 열적 변화를 관찰하



기위하여 열중량(TGA) 분석한 결과를 나타내었다. 이때의 분석 조건은 900°C 까지 10°C/min. 속도로 승온시켰다. 그림에서 보면 상온에서 200°C까지는 약간의 하향곡선을 관찰할 수 있다. 이는 구리 분말의 불완전한 건조로 인하여 흡착된 수분의 증발 때문이다. 약 210°C부터 400°C까지는 일정한 비율로 상향곡선을 나타내는데 이는 구리분말의 산화로 인하여 약 15%의 중량증가가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 실제 MLCC에서 사용되는 0.5  $\mu\text{m}$ 의 구리분말을 TG 분석을 행한 결과<sup>6)</sup>와 일치하였다.

#### 4. 결 론

1. 환원제인 hydrazine과 Cu 농도의 비를 변화하여 얻은 생성물의 형상은 전체적으로 불규칙한 무정형의 형상을 띄고 있으며, Cu에 대한  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 몰비가 1.0 이상일 경우에 순수한 Cu 분말을 제조하였다.

2. NaOH를 첨가하지 않았을 경우에는 미반응한 CuO 및  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 존재하나 NaOH/Cu의 몰비가 0.25 이상일 경우에는 순수한 Cu 분말을 제조할 수 있으며, Cu의 몰비에 비해 적은 양의 수산화 이온이 존재해도 충분한 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 몰비가 증가함에 따라 분말의 입도는 약 2  $\mu\text{m}$ 에서 0.5  $\mu\text{m}$ 로 입도가 작아진다.

3. 반응온도 60°C 및 반응시간은 40분 이상의 경우에서 불순물이 없는 구리분말을 제조할 수 있었다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 분말의 입도가 작아짐을 알 수 있다. 40~50°C 인 경우에는 입도가 약 0.5~1.0  $\mu\text{m}$ 정도이며, 60~70°C 인 경우에는 입도가 약 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  이다.

4. PvP 몰비는 0.31인 조건에서 미반응 구리 산화물이 없는 구리분말을 생성할 수 있었으며, PvP 몰비가 증가함에 따라 응집도는 증가하며 분말의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 또한 PvP의 몰비가 0.31에서 1.0으로 증가함에 따라 비표면적이 2.31  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 3.17  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 증가하였다.

5. 합성된 구리분말의 열중량(TGA) 분석한 결과, 약 210°C부터 400°C까지는 일정한 비율로 구리분말의 산화가 발생하여 약 15%의 중량증가가 발생하였다.

#### 참고문헌

1. F. Fievet, J-P Lagier and M. Figlartz: MRS Bulletin, **14** (1989) 29.
2. D. V. Goia and E. Matijevic: New J. Chem., (1998) 1230.
3. T. Yukimasa and S. Takemori: Metall. Rev. MMIJ., **6** (1989) 38.
4. M. Figlartz, F. Fievet and J-P Lagier: US Patent 4,539,041, (1985).
5. KIGAM report, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350, KR-00-(T)-15, (2000) 4.
6. T. Addone, P. Auger, C. Celik and G. Chen: Passive Component Industry, Nov/Dec., (1999) 14.
7. K. R. Lee and S. K. Seo: J. Kor. Metals and Mat., **21** (1983) 754.
8. W. S. Seo, T. H. Kim, J. S. Sung, and K. C. Song: Korean Chem. Eng. Res., **42** (2004) 78.
9. M. Figlartz, C. Ducamp-Sanguesa F. Fievet and J-P Lagier: Adv. Powder Metall. Particle Mat., **1** (1992) 179.
10. Y. M. Park, H. H. Jeon, S. R. Kim, H. C. Park and S. Y. Yoon: Kor. J. of Mat. Res., **14** (2004) 790.
11. Z. Liu, B. Zhao and L. Hu: '96 China-Japan Sym. on Part, Beijing, China (1996) 198.
12. H. T. Hai, J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung and C. O. Kim: 2nd the Korea-Japan Int. Sym. on Res. Rec. and Mar. Sci. (2004) 182.
13. N. N. Greenwood and A. Earnshaw: Chemistry of the elements, 1st ed., Pergamon Press Ltd, Oxford (1984) 492.
14. N. I. Kim and S. S. Jang: Electroless deposition, 1st ed., Dong-Hwa Tech Co., Seoul (1998) 17.
15. Metal Surface Institute: Electroless deposition, 1st ed., Cho-Chang Books Co., Tokyo (1968) 6.
16. T. Sugimoto, Fine Particles, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York (2000) 79.
17. D. H. Kim, Y. M. Park, I. J. Kim, H. H. Jin, H. C. Park and S. Y. Yoon, Kor. J. of Mat. Res., **12** (2004) 725.
18. Y. D. Li, C. W. H. R. Wang, L. Q. Li and Y. T. Qian: Mater. Chem. & Phys., **59** (1992) 88.
19. W. P. Hsu, R. Yu and E. Matijevic: Powder Technology, **63** (1990) 265.
20. V. M. LaMer and R. H. Dinger: J. Am. Chem. Soc., **72** (1959) 4847.
21. Z. Zhang, B. Zhao and L. Hu: J. of Solid Chemistry, **121** (1996) 105.
22. I. Satake and I. Iwamatsu: Bull. Chem. Soc. Jpn., **36** (1962) 204.
23. M. P. Arosen: Langmuir., **5** (1989) 494.