

# Dendrite 형상 구리 입자의 무전해 은 도금에 의한 열적 안정성 향상에 관한 연구

황인성 · 남광현\* · 정대원<sup>†</sup>

수원대학교 신소재공학과, \*(주)마잘  
(2022년 10월 5일 접수, 2022년 10월 11일 수정, 2022년 10월 11일 채택)

## Study on Improvement of Thermal Stability of Dendrite-shape Copper Particles by Electroless Silver Plating

In-Seong Hwang, Kwang Hyun Nam\* and Dae-won Chung<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering, Suwon University, Suwon 18323, Republic of Korea  
\*Mazal Co., Ltd, Suwon 16229, Republic of Korea  
(Received October 5, 2022; Revised October 11, 2022; Accepted October 11, 2022)

### 초 록

Dendrite 형태의 구리 입자 표면을 은으로 무전해 도금을 하는 과정에서, 치환도금(displacement plating)과 화학 환원도금(reducing electroless plating)을 병용하여 다양한 silver-coated copper (Ag@Cu) 입자들을 제조하였다. Ag@Cu 입자들의 물리화학적 특성은 SEM-EDS, TGA, XPS, XRD 및 BET 등으로 분석하였으며, 환원반응에 의하여 코팅되는 은은 구리 입자 표면에 나노 입자 형태로 형성되는 것을 확인할 수 있었다. Ag@Cu 입자들을 에폭시 수지와 복합화하여 도전성 필름을 제조하고 그의 열적 안정성을 평가하였다. 치환 반응과 환원 반응의 차이가 Ag@Cu 필름의 초기 저항 및 열적 안정성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

### Abstract

While in the process of electroless plating of dendrite-shape copper with silver, various silver-coated copper (Ag@Cu) particles were prepared by using both displacement plating and reducing electroless plating. The physicochemical properties of Ag@Cu particles were analyzed by scanning electron microscope- energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and Brunauer-Emmett-Teller analysis (BET), and it was confirmed that the silver coated by the reducing electroless plating was formed as nano-particles on the copper surface. Ag@Cu particles were compounded with an epoxy resin to prepare a conductive film, and its thermal stability was evaluated. We investigated the effect of the difference between the displacement plating and reducing electroless plating on the initial resistance and thermal stability of conductive films.

**Keywords:** Silver-coated copper, Electroless plating, Conductive film, Thermal stability

## 1. 서 론

전자 산업의 발전과 더불어 다양한 종류의 전기 전도성 접착제 (electrically conductive adhesives)가 주목을 받고 있다. 전기 전도성 접착제는 기본적으로 전도성 필러와 절연성의 고분자 매트릭스로 구성되어 있다. 전도성 필러로는 금, 은, 알루미늄, 구리 등과 같은 금속 [1,2] 및 탄소 섬유[3], 그래파이트/그래핀[4,5] 등과 같은 탄소계 물질이 주로 사용되고 있으며, 최근에는 세라믹 계열의 물질들도 응용되고 있다[6].

금속 필러로는 전기적/열적 특성이 좋고 화학적으로 안정한 귀금속

이 가장 적합하지만 가격이 비싸다는 단점이 있으며, Ni은 상대적으로 전기적 특성이 떨어지고, 구리(copper, Cu)는 산화에 취약하다는 문제점이 있다. 따라서 Cu의 산화(부식)를 막기 위한 다양한 물질들에 대한 연구가 많다. 대표적으로는 azole 화합물[7], 아민[8] 및 thiol 화합물을 통한 self-assembled[9] 방식에 의하여 Cu의 산화를 방지하고자 하는 다양한 방법들이 있으나, 이와 같이 절연성의 유기물질로 표면을 개질하는 경우에는 지나치면 구리의 전기적 특성을 심하게 저하시키고, 부족하면 구리의 산화를 억제하기 힘들다는 본질적인 문제점을 갖고 있다.

따라서 실제적으로는 Cu의 표면에 미량의 은(silver, Ag)을 코팅한 silver-coated copper (Ag@Cu)가 일반적으로 사용되고 있다. 예를 들면, 일반 copper의 경우에는 100 °C에서도 급격하게 저항치가 상승하지만, Ag를 15 w/w% 코팅한 Cu를 에폭시 계열의 접착제에 20 vol% 첨가한 경우에는 200 °C에서 2시간 정도는 전기적 특성을 거의 잃지

<sup>†</sup> Corresponding Author: Suwon University,  
Department of Polymer Engineering, Suwon 18323, Republic of Korea  
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

않는 것으로 나타났다[10]. 그 이후로 Ag@Cu에 관한 다양한 연구가 진행되어, 접착제에 가해지는 압력에 따른 전기적 특성의 변화에 관한 연구[11] 및 은의 함량과 도금 공정 등에 따라서 표면에서의 Ag의 분포도에 차이가 있으며 이 차이가 산화도에 직접적으로 영향을 입힌다는 사실[12] 등이 밝혀졌다. 이와 같은 연구 결과를 바탕으로 예폭시 수지에서의 Ag@Cu의 거동에 관한 분석 화학적 고찰도 이루어졌으며[13], 현재는 다양한 그레이드의 제품들이 판매되고 있다. 또한 이와 같은 Ag@Cu들이 실제적으로 적용되었을 때의 특성들에 관하여 잘 정리된 review 논문[14]이 최근에 발표되어 있다. 그러나 Ag의 가격이 급격하게 상승하고 있어서 상업적인 측면에서는 Ag의 함량을 줄이면서 효율적인 열적특성을 나타내는 Ag@Cu의 필요성이 대두되고 있다.

한편, 매우 높은 용점(960 °C)를 갖는 Ag는 나노입자화에 의해 200 °C 근처에서 소성을 시킬 수 있으며[15], 최근에는 상온에서 소성이 가능한 Ag 나노입자를 이용한 잉크에 대한 연구도 보고되어 있다[16]. 따라서 본 연구에서는 Ag의 일부는 구리 표면에 코팅이 되고 일부는 나노입자 형태로 구리에 붙어있는 Ag@Cu를 제조하여 그의 특성을 비교하고자 하였다. 구체적으로는 상용품인 덴드라이트(dendrite) 형태의 구리 입자의 표면을 은으로 무전해 도금을 하는 과정에서 아래와 같은 2가지 방식을 병용하였다. 즉, 구리 입자의 표면을 균일하게 코팅하는 일반적인 방법(치환도금, displacement plating)[17-19]과 질산은의 환원반응을 이용하여 도금하는 방법(화학환원도금, reducing electroless plating or chemical resuction method)[20-22]을 병용하여 치환도금과 환원도금의 비가 다른 다양한 Ag@Cu를 제조하였다. 이들 Ag@Cu의 열적 특성은 TGA로, 화학적 구조는 XPS, XRD로, 형상은 SEM-EDS를 통하여 분석하고, 예폭시 수지와와의 복합화를 통하여 전도성 필름을 제조하고 그의 열적 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

옥살산(oxalic acid), 에틸렌디아민 테트라아세트산(ethylenediamine tetraacetic acid), 질산은(silver nitrate) 및 올레산(oleic acid) 등은 시그마 알드리치로부터 구입하였다. 도전성 필름 제조 시, 예폭시 수지로는 국도화학의 YDPN 644 (epoxy equivalent weight = 195~235 g/eq)를, 경화제로는 무수프탈산 계열인 국도화학의 MNA를 사용하였다. 희석제로 사용된 톨루엔은 대정화급사 99.5% 순도인 것을 이용하였다.

### 2.2. Ag@Cu의 제조

본 연구의 시작물질에 해당하는 dendrite 형태의 Cu는 GGP Metalpowder AG사의 Cu CH-L7이다. 본 연구에서는 구리 대비 은의 함량을 7 wt%로 고정하고 치환도금과 환원도금을 병행하여 Ag로 코팅하였다. 먼저 치환도금으로만 은의 함량이 7 wt%가 되도록 코팅한 Ag@Cu (이하 Ag@Cu-7000으로 약칭함)는 아래와 같이 제조하였다. 구리 분말 100 g을 0.3% 암모니아수 1 L에 넣고 20분 교반한 후에, 옥살산 산성액과 에틸렌디아민 테트라아세트산 희석액을 사용하여 중화시킨다. 30 °C에서 이 반응액에 질산은 5% 용액을 분당 4 mL 씩 총 240 mL를 주입하면서 천천히 교반하면서 무전해 치환도금을 진행한다. 이후에 증류수로 3회 충분히 세척하고, 올레산의 농도가 0.5%가 되도록 제조한 에탄올 용액 500 g을 넣어 상온에서 30분간 교반한다. 여과하여 Ag@Cu 입자를 회수하고 50 °C에서 진공 건조하였다.

구리 대비 은의 함량은 7 wt%로 일정하지만 치환도금에 의하여 4 wt%

가, 환원반응에 의하여 3 wt%의 은이 도금된 Ag@Cu (Ag@Cu-4030)는 아래와 같이 2단계 반응으로 제조하였다.

먼저 1단계 반응인 치환도금을 위해서, 구리 분말 100 g을 0.3% 암모니아수 1 L에 넣고 20분 교반한 후에, 옥살산과 에틸렌디아민 테트라아세트산 희석액을 사용하여 중화시킨다. 30 °C에서 이 반응액에 질산은 5% 용액을 분당 4 mL의 속도로 총 137 mL를 주입하면서 천천히 교반하여 무전해 은 치환도금을 완료한다. 2단계 반응인 환원반응은, 상기 분산액에 암모니아수를 10%로 희석한 액 20 mL를 넣고 다시 질산은 5% 용액을 분당 10 mL의 속도로 총 103 mL를 주입하고 천천히 교반하면서 황산 1% 수용액을 추가하여 진행한다. 이와 같이 산성 환경에서 50 °C에서 30분간 교반하면서 착화합물 상태인 은을 환원시켜 도금한다. 이후에 증류수로 3회 충분히 세척한 후에, 올레산의 농도가 0.5%가 되도록 제조한 에탄올 용액 500 g을 넣어 상온에서 30분간 교반한다. 여과하여 Ag@Cu 입자를 회수하고 50 °C에서 진공 건조한다.

본 연구에서 사용한 다른 Ag@Cu도 상기와 동일한 방식에 의하여 제조하였으나, Ag@Cu-3535는 5%의 질산은을 1단계인 치환도금에서 120 mL를, 2단계인 환원반응에서도 120 mL를 사용하였으며, Ag@Cu-3040은 5%의 질산은을 1단계에서 103 mL, 2단계에서 137 mL를 사용하였다.

### 2.3. Ag@Cu가 분산된 예폭시 수지 필름 제조 및 열적 특성 평가

개질된 Ag@Cu 입자 62 g을 20 g의 예폭시 수지, 1.2 g의 경화제 및 50 g의 톨루엔과 섞고 500 rpm으로 2분 동안 교반한 뒤에 3분간 진공 탈포를 하여 도전성 페이스트를 제조하였다. 제조된 도전성 페이스트를 폴리이미드 필름 위에 10번 Mayer bar coater (습도막 두께 기준으로 22.9 μm)를 사용하여 코팅하고 100 °C에서 2분간 건조시켰다.

상기와 같이 제조한 도전성 필름의 열적 특성은 공인 시험 방법에 따라서 평가하였다. 실제 현장에서 납땜 공정 시와 유사한 조건 하에서 열적 안정성을 평가하는 방법인 “표면 실장 부품(Surface Mounted Device)의 납땜성, 전극의 납땜 내성, 납땜의 먹힘성 및 납땜 내열성 시험 방법”(KS C 0287)에 따라서 평가를 진행하였다. 즉, 상기에서 가로 7 cm, 세로 1 cm로 자른 도전성 필름을 시험용 회로쿠폰에 160 °C, 10 kgf 압력으로 1시간 동안 경화, 합지시켰다. 이후, 5 cm 간격의 초기 선저항(linear resistance)값을 측정하고, 260 °C 납땜조에 상기 시편을 10초간 띄우고 상온에서 10분간 냉각한 후 5 cm 간격의 선저항을 측정하였다. 이와 같은 열처리를 3회 반복하면서 선저항의 변화를 기록하였다.

### 2.4. 분석

Ag@Cu 입자의 형태학적 분석 및 물리화학적 특성의 분석을 위하여 SEM (FEI, Apreo), SEM-EDS (FEI, Apreo), XPS (K-Alpha, Thermo Electron) XRD (ARL Equinox 3000, Thermo Fisher Scientific) 및 TGA (TGA 4000, Perkin Elmer) 등을 이용하였다. SEM-EDS 분석은 5 kV에서 3분간 측정하였으며, SEM 분석은 low-energy secondary electron detector (T3)를 사용하였다. Ag@Cu의 산화 상태를 관찰하기 위하여 질소 주입을 하지 않은 상태에서 TGA를 측정하였으며, 상온에서 600 °C까지 승온 속도 10 °C/min, 질소 유량 50 mL/min으로 분석하였다. Ag@Cu 입자들의 비표면적은 BET 표면분석기(ASAP2020, Micromeritics Instrument Co., Norcross, GA)를 사용하여 분석하였으며, 모든 샘플들은 측정 전에 300 °C에서 6시간 열처리하고 각 샘플당 3 g을 사용하여 분석하였다. 상기 분석들은 수원대학교의 신소재융합

Table 1. Composition, Surface Area, and Weight Increase at 400 °C of Cu and Four Kinds of Cu@Ag

	Cu	Cu@Ag-7000	Cu@Ag-4030	Cu@Ag-3535	Cu@Ag-3040
Total amount of Ag (wt%)	-	7.0	7.0	7.0	7.0
Amount of Ag <sub>sub</sub> * (wt%)		7.0	4.0	3.5	3.0
Amount of Ag <sub>red</sub> ** (wt%)		0	3.0	3.5	4.0
BET surface area (m <sup>2</sup> /g) (Correlation coefficient)	0.7183 (0.9999864)	0.4819 (0.9999143)	0.7085 (0.9999723)	0.8317 (0.9999965)	0.8929 (0.9999930)
Weight increase at 400 °C (%)	21.4	11.2	8.9	10.2	9.8

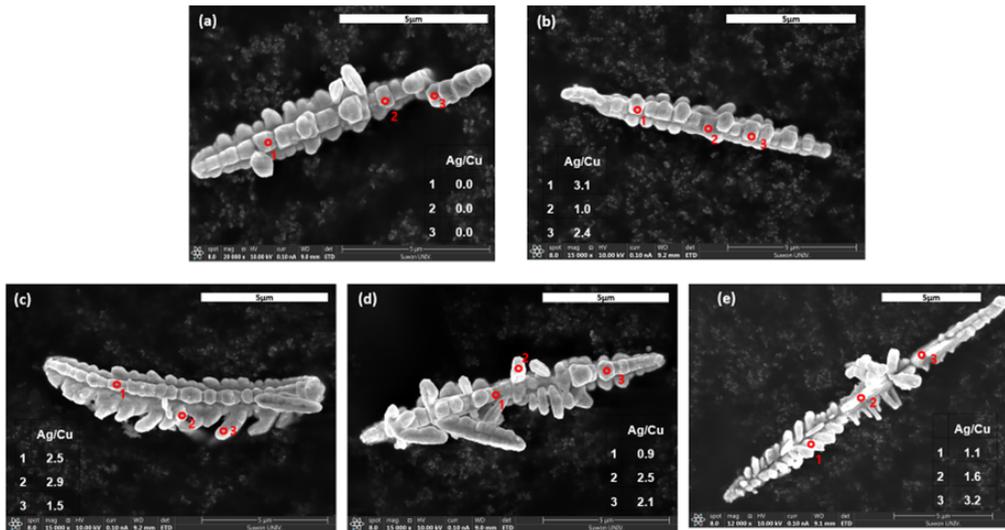


Figure 1. SEM and the results of SEM-EDS of Cu and four kinds of Ag@Cu.

기기분석센터 소속 기자재들을 사용하여 수행하였다.

Ag@Cu 입자의 예측시 수지 내에서 분산 상태는 조도측정기 (Mitutoyo SurfTest, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였으며, Ra 및 Rz 로 나타나는 표면 조도값으로 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Ag@Cu 입자의 특성 및 분석

일반적으로 구리의 표면을 은으로 코팅하는 방식은 치환도금으로서 표면에 고르게 코팅을 하게 되며, 환원반응 방식으로는 표면에 작은 입자가 형성되게 된다. 본 연구에서는 구리 대비 은의 함량을 7 wt%로 고정하고 2가지 방식의 비를 변화시켜서 제조하였다. 먼저 은의 함량은 7 wt%이지만 치환방식으로만 제조한 Ag@Cu-7000을 기준으로 하여, 치환방식으로 제조된 은(이하 Ag<sub>dis</sub>로 약함)의 함량을 줄이고 그만큼 환원방식 은(Ag<sub>red</sub>)의 함량을 늘리면서 3종류의 Ag@Cu를 제조하였다. 기본적으로 Cu의 산화를 막기 위하여 Cu 표면을 어느 정도 코팅하기는 해야 하므로 Ag<sub>dis</sub>의 함량을 최소한 3%로 유지하였으며, 각각의 Ag@Cu의 조성을 Table 1에 정리하였다.

상기 Ag@Cu의 표면 형상을 파악하기 위하여 SEM-EDS를 측정하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1의 (a)에 나타낸 Cu는 덴드라이트 특유의 돌기 형태이며, 장축이 약 8 µm 정도인 것을 알 수 있다. 이후에 Ag를 코팅한 4종류의 Ag@Cu의 사진도 함께 나타내었으나 형상적으로는 큰 차이를 발견할 수 없었다. 한편 표면의 화학적 조성을 측정할 spot의 EDS 결과에서 Ag와 Cu의 비를 Figure

1에 함께 나타내었다. 먼저, (a)에 나타낸 Cu에서는 당연히 Cu만 나타났으며, 4종류의 Ag@Cu에서는 Ag/Cu 값이 0.9에서 3.2까지의 분포를 나타내었다. 기본적으로 EDS의 결과가 정량성이 떨어진다고는 하지만, 본 연구에서 제조한 4종류의 Ag@Cu는 전체적으로 표면이 Ag로 코팅되어 있다는 것을 알 수 있다. 단지 이 값은 표면 돌기 부분과 돌기가 아닌 부분에서 일관성 있는 차이는 발견되지 않았다. 이 그림에는 포함하지 않았으나 함께 측정하였던 다른 결과에서도, 표면의 형상 차이에 따른 Ag/Cu 값의 의미 있는 변화는 관측할 수 없었으며 또한 치환/환원 도금의 차이에 따른 변화도 관측할 수 없었다.

한편 T3 detector를 사용하여 좀 더 세밀하게 측정된 SEM 사진을 Figure 2에 나타내었다. 먼저, (a)에 나타낸 Cu에서는 표면에 아주 작은 입자들이 존재하는 것으로 나타났다. 앞에서 언급한 EDS 결과에 의하면 이는 Cu인 것은 확실하며 본 연구에서 사용한 Cu 입자가 원래부터 포함하고 있는 미세 입자이다. 그러나 치환도금만을 한 Ag@Cu-7000에서는 이와 같은 입자가 보이지 않아서, Ag로 표면이 덮였고 따라서 Cu에서 보이던 미세 입자의 형상도 나타나지 않은 것으로 판단된다. 그러나 환원도금도 함께 실시한 Ag@Cu-4030에서는 (c)에 나타낸 바와 같이 수십 나노미터의 입자들이 나타났다. 이는 원재료로 사용하였던 Cu에서 나타나는 미세입자보다는 확실하게 크며 형상 자체도 명확하게 다름을 알 수 있으며, 나머지 2종류의 Ag@Cu에서도 동일한 결과가 나타났다. 즉 Ag@Cu-7000에서는 이 입자가 나타나지 않았다는 점과 Ag@Cu의 표면이 전체적으로 Ag로 구성되어 있다는 EDS의 결과를 함께 고려하면, 이 수십 나노미터의 입자는 환원도금에 의하여 형성된 Ag 나노입자라는 것을 알 수 있다.

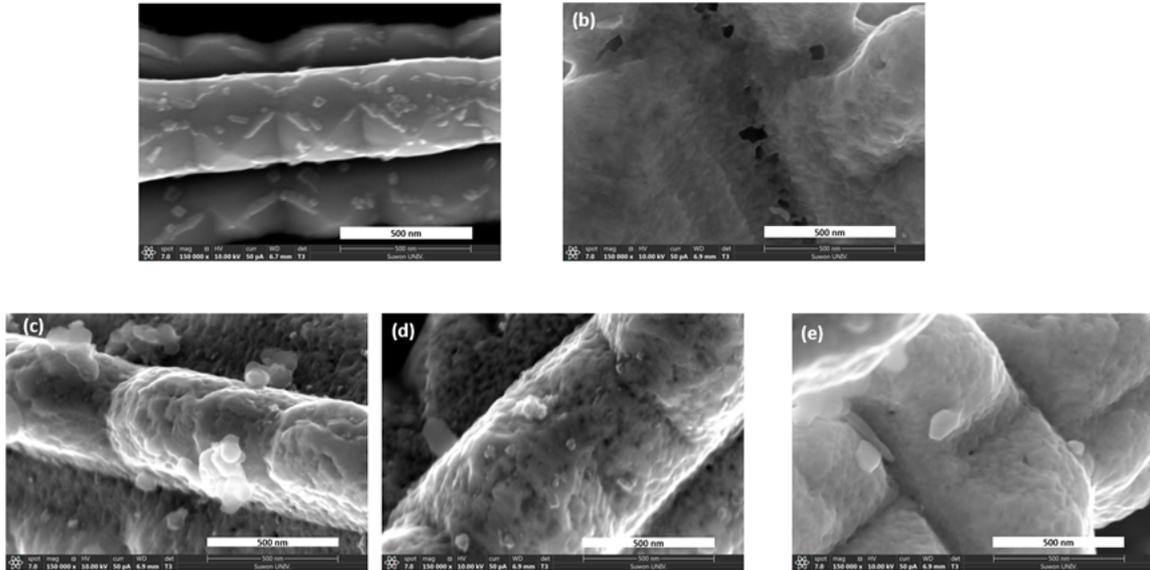


Figure 2. High-resolution SEM of Cu and four kinds of Ag@Cu.

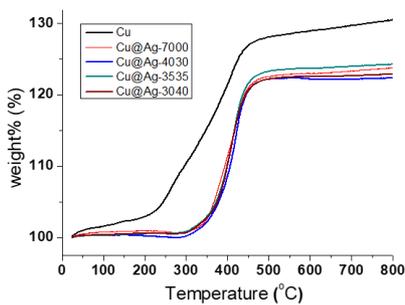


Figure 3. TGA of Cu and four kinds of Ag@Cu without nitrogen.

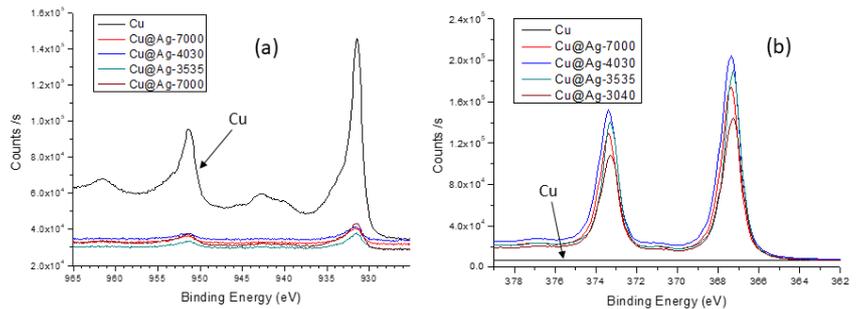


Figure 4. Cu2p (a) and Ag3d of XPS spectra of Cu and four kinds of Ag@Cu.

한편 이와 같은 형상의 차이는 입자의 표면적에도 변화를 줄 수 있으므로 BET 방식에 의하여 Ag@Cu들의 표면적을 비교하여 Table 1에 정리하였다. 먼저 BET 측정은 외부 압력 변화에 따른 질소 가스의 흡착량을 측정하여 비표면적을 구하는 원리인데, 외부 압력과 흡착되는 질소 가스의 양과의 상관관계(Correlation coefficient)가 이론적으로는 1이어야 한다. 그러나 일반적으로 0.999 이상이면 신뢰성 있는 분석이 이루어진 것으로 인정하는데, 본 분석에서는 이 값이 모두 0.9999 이상으로 나와서 신뢰성 높은 데이터가 얻어졌다고 할 수 있다. Table 1의 비표면적 값을 비교하여 보면, 먼저 치환도금만으로 이루어진 Ag@Cu-7000의 비표면적은 Cu보다도 작은 것으로 나타났다. 이는 치환 은의 코팅에 의하여 Cu 입자 표면이 더 평평해졌기 때문으로 판단된다. 실제로 Figure 2의 (b)를 보면 Ag@Cu-7000의 표면이 매우 매끄러운 것을 알 수 있다. 반면에 환원 도금도 동시에 실시한 Ag@Cu에서는 다시 표면적이 넓어지는 것이 확실하게 나타났다. 이는 Figure 2의 (c), (d) 및 (e) 사진에서 명확하게 알 수 있듯이 환원 은이 나노입자로 표면에 존재하기 때문으로 판단된다. 또한 환원 은의 상대적인 양이 늘어날수록, 즉 Ag@Cu-4030에서 Ag@Cu-3040으로 갈수록 표면적이 커지는 것으로 나타나서 나노입자 형태인 환원 은의 비중이 높아진 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Ag@Cu 입자들과 같이 공기 중에서 산화가 일어나는 금속들의 산

화 정도를 평가하는 가장 일반적인 방법은 TGA에 의해서 중량 증가를 측정하는 방법이다[23,24]. 본 연구에서도 질소 주입을 하지 않으면서 동일한 방법으로 TGA를 분석하여 산화 정도를 검토하여 보았다. Figure 3에서 알 수 있듯이, 산소 존재 하에서는 모든 샘플에서 온도가 올라감에 따라 중량이 늘어나는 것으로 나타나, 산화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 먼저, 은으로 도금하지 않은 Cu의 경우에는 온도의 상승에 따라 중량이 급격하게 증가하는 것이 나타나서 100 °C 이상에서 산화가 용이하게 일어났으나, Ag@Cu 경우에는 중량 증가 속도가 현저하게 줄어든 것을 알 수 있다. Ag@Cu와 관련된 기존 연구의 경우에는 사용하는 금속에 따라 약간의 차이가 있으나, 400 °C에서 약 7% 정도의 중량 증가[10] 또는 9~10% 정도의 중량 증가 [24]를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 4종류의 Ag@Cu 입자들은 Table 1에 기입한 것과 같이 400 °C에서의 중량 증가폭이 약 9%에서 11% 정도인 것으로 관찰되어 기존의 논문과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

Ag@Cu의 화학적 성분의 특성을 분석하기 위하여 XPS 및 XRD 분석을 수행하였다. 먼저 Figure 4의 (a)에 나타난 Cu의 XPS 피크를 보면, metallic Cu의 전형적인 Cu2p<sub>3/2</sub>와 Cu2p<sub>1/2</sub>에 해당하는 피크가 각각 931.8 eV 및 951.5 eV에 크게 나타났으며 이와 함께 942.8 및 961.5 eV에 broad한 피크가 나타났다. 이와 같이 4개의 피크로 나

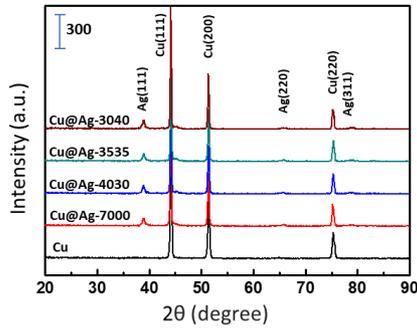


Figure 5. XRD spectra of Cu and four kinds of Ag@Cu.

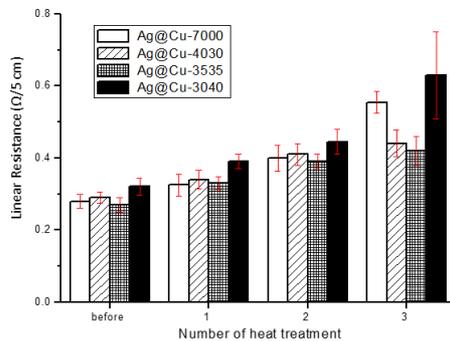


Figure 6. Linear resistance of conductive films with four kinds of Ag@Cu after heat treatment at 260 °C.

타나는 것은 부분적으로 산화된 Cu의 전형적인 XPS 스펙트럼으로 알려져 있다.[25] 한편 Ag@Cu에서는 metallic Cu의 전형적인 피크 2개만 관찰되었으며, 또한 피크의 강도가 매우 약하게 나타났다. 이는 Cu의 표면을 Ag로 코팅을 하여서 Cu의 피크 자체가 매우 약하게 나온 것으로 판단된다, 한편, Figure 4의 (b)에 나타난 Ag의 XPS 피크를 보면, Ag@Cu에서만 전형적인 Ag3d 피크가 나타났으나, 4종류의 Ag@Cu는 거의 동일한 결과를 나타내었다.

각각의 금속 입자 중의 Ag 및 Cu의 결정구조를 분석하기 위하여 측정된 XRD 결과를 Figure 5에 나타내었다. 모든 샘플들에서 Cu의 결정구조에 의한 피크가 우선적으로 나타났으며, Ag로 코팅한 Ag@Cu에서는 Ag에 의한 피크가 약하게 나타나는 것으로 알 수 있었으며, 이는 기존에 알려져 있는 Ag@Cu들에서 발견되는 XRD 스펙트럼과 일치한다[26,27]. 그러나 XPS 분석과 마찬가지로 XRD 분석에서도 Ag의 코팅방식이 서로 다른 4종류의 Ag@Cu 사이에서 의미 있는 차이는 발견되지 않았다.

### 3.2. Ag@Cu 입자가 분산된 에폭시 수지 필름의 열적 특성 평가

4종류의 Ag@Cu를 도전성 접착제용 에폭시 수지에 분산시켜 도전성 필름을 제조한 후에 표면 조도를 측정하여 Ag@Cu의 분산 정도를 간접적으로 평가하였다. 표면 조도의 표현 방법은 다양한데, 일반적으로 Ra값과 Rz값이 가장 많이 사용된다. 측정 길이 내의 평균선에서부터 측정된 모든 절대 거리를 산술 평균으로 계산한 표면 조도 값이 Ra이고, 측정 길이 내의 음수의 최솟값과 양수의 최댓값 각각 다섯 점을 합한 표면 조도 값이 Rz이다[28]. 본 연구에서는 가로 7 cm × 세로 1 cm 크기의 필름의 5군데의 Ra값과 Rz값을 측정하여 그의 평균값과 표준편차를 Table 2에 정리하였다. 모든 Ag@Cu에서는 비슷한 값의

Table 2. Roughness of Conductive Films with Four Kinds of Cu@Ag

Sample	Ra (μm)	Rz (μm)
Ag@Cu-7000	2.70 ± 0.24	16.29 ± 0.62
Ag@Cu-4030	2.74 ± 0.18	16.31 ± 0.51
Ag@Cu-3535	2.67 ± 0.22	16.15 ± 0.52
Ag@Cu-3040	2.71 ± 0.24	16.36 ± 0.57

조도가 측정되었으며, Ra값은 약 2.7 μm정도, Rz값은 약 16.3 μm로 나타났다. 본 연구에서 사용한 에폭시 수지와 동일한 에폭시 수지를 사용하여 표면개질하지 않은 Ag@Cu를 분산시킨 필름에서는 Ra값이 2.043 μm, Rz값은 13.459 μm로 나타났다.[29] 실제적으로는 실험 방식에 다양한 차이가 있으므로 직접적인 비교를 할 수는 없지만, 본 연구에서도 유사한 값이 나왔다. 한편, 4종류의 Ag@Cu 사이에서 표면 조도 값에 의미 있는 차이가 없다는 것은 은의 도금 방식이 에폭시 수지와 상용성에 미치는 영향이 없다는 의미로 해석할 수 있다.

이와 같이 제조한 필름의 열적 안정성을 검토하였다. 본 연구에서는 실제적으로 현장에서 적용되는 납땜 조건에서의 적용 가능성을 확인하기 위하여, KS에서 규정한 “표면 실장 부품(Surface Mounted Device)의 납땜성, 전극의 납땜 내성, 납땜의 먹힘성 및 납땜 내열성 시험 방법”에 따라서 평가하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 본 실험은 경화된 필름을 260 °C에서 10초간 처리하고 상온에서 선저항을 측정 후, 동일한 열처리를 3회 반복하면서 필름의 선저항을 측정하는 방법이다. 본 실험에서는 5개의 필름을 동일한 방법으로 측정하여 평균값 및 표준편차값을 Figure 6에 함께 나타내었다. 또한 Ag로 코팅하지 않은 Cu 입자는 너무나도 급격하게 산화가 일어나기 때문에 본 실험에는 적용하지도 않았다.

먼저, 본 연구에서 제조한 Ag@Cu 중에 치환 은의 함량이 가장 적은 Ag@Cu-3040의 경우 초기저항 뿐만 아니라 260 °C에서 10초간 열처리하는 실험을 3회 반복한 후의 저항 값도 가장 높게 나왔다. 또한 표준편차 값도 상대적으로 현저하게 크게 나와서 입자 표면의 산화가 매우 불균일하게 일어났다는 것을 나타낸다. 즉, 치환도금은 구리 입자 표면에 고르게 코팅되는 방식인데, 3.0 wt%의 함량으로는 표면을 덮기에는 충분하지 않았기 때문으로 이해된다. 한편 치환 은의 함량이 3.5 wt%인 Ag@Cu-3535의 경우에는 초기 저항이 낮게 나오며, Ag@Cu-4030 뿐만 아니라 치환도금으로만 이루어진 Ag@Cu-7000과도 실험 오차 이내에서 동일한 저항치를 나타내었다. 이 결과는 치환 은의 함량이 3.5 wt%가 되면 구리 입자의 표면을 덮을 수 있다는 점을 시사하고 있다. 그러나 치환 은으로만 구성되어 있는 Ag@Cu-7000은 열처리 실험에 의하여 급격하게 저항이 상승하는 현상을 나타내었다. 반면에 치환 은의 함량이 3.5 wt% 이상이면서 환원 은을 포함하는 Ag@Cu-4030 및 -3535에서는 고온에서의 저항 상승이 Ag@Cu-7000에 비교하면 명확하게 억제되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 환원도금에 의하여 생성된 나노 크기의 은 입자가 Ag@Cu의 열적 안정성에 기여하는 것으로 해석할 수 있다.

## 4. 결 론

구리 입자에 은을 코팅하는 과정에서 은의 함량을 7 wt%로 고정하고 치환도금과 환원도금의 2가지 방식의 비가 다른 4종류의 Ag@Cu를 제조하였다. 은으로 코팅된 것은 SEM-EDS, TGA, XPS 및 XRD 등의 분석에 의하여 확인할 수 있었으나, 치환/환원 코팅의 차이에 따

른 변화는 관찰할 수 없었다. 그러나 2가지 방법을 병행한 Ag@Cu의 SEM에서 입자 표면에 수십 나노미터의 은 입자들이 구리 표면에 나타났다. 치환방식으로만 은을 코팅한 Ag@Cu-7000에서는 나타나지 않았다. 즉, 환원반응에 의하여 코팅되는 은은 구리 입자 표면에 나노 입자 형태로 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 나노입자 형태로 존재하는 환원 은의 상대적인 양이 늘어날수록 Ag@Cu 입자 전체의 표면적도 커지는 것을 BET의 측정으로 확인하였다.

Ag@Cu 입자의 열적 특성을 확인하기 위하여 에폭시 수지와 의 복합 필름을 제조하고, 260 °C에서 열처리 후에 저항을 측정하였다. 치환 은의 함량이 가장 적은 Ag@Cu-3040의 경우 초기저항 뿐만 아니라 열처리 후의 저항 값도 가장 높게 나왔다. 한편 치환 은의 함량이 3.5 wt% 이상인 Ag@Cu들의 초기 저항값은 실험 오차 이내에서 동일하게 나타나, 치환 은의 함량이 3.5 wt%가 되면 구리 입자의 표면을 덮을 수 있다는 점을 시사한다. 그러나 치환 은으로만 구성되어 있는 Ag@Cu-7000는 열처리 후에 급격하게 저항이 상승하였다. 반면에 치환 은의 함량이 3.5 wt% 이상이면서 환원 은을 포함하는 Ag@Cu-4030 및 -3535에서는 열처리 실험에서 저항의 상승이 상대적으로 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로, 구리 입자의 표면을 코팅하기 위해서 치환 은은 3.5 wt% 이상이 필요하며, 또한 환원 은의 함량이 높을수록 열안정성이 향상되었다.

## 감 사

본 논문은 중소벤처기업부의 2020년 구매조건부신제품개발사업 연구비에서 지원된 연구(과제번호 : S2951389, 과제명 : 저온 소결이 가능한 전도성 접착제용 은 나노입자 결합형 하이브리드 금속분말 개발)이며, 이에 감사를 드립니다.

## References

1. B. Bridge, M. J. Folkes, and B. R. Wood, Investigation into the DC conductivity of colloidal dispersed gold/polymer composites, *J. Phys. Appl. Phys.*, **23**, 890-898 (1990).
2. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, p. Carro, and R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1805-1834 (2010).
3. A. S. Cebrián, F. Klunker, and M. Zogg, Simulation of the Cure of Paste adhesives by induction heating, *J. Compos. Mater.*, **48**, 1459-1474 (2013).
4. I. Novák, and I. Krupa, Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1417-1422 (2004).
5. W. Lin, X. Xi, and C. Yu, Research of silver plating nano-graphite filled conductive adhesive, *Synth. Met.*, **159**, 619-624 (2009).
6. R. Aradhana, S. Mohanty, and S. K. Nayak, A review on epoxy-based electrically conductive adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **99**, 102596 (2020).
7. V. Brusic, M. A. Frisch, B. N. Eldridge, F. P. Novak, F. B. Kaufman, B. M. Rush, and G. S. Frankel, Copper corrosion with and without inhibitors, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2253-2259 (1991).
8. E. M. Sherif, and S. M. Park, Inhibition of copper corrosion in 3.0% NaCl solution by *N*-phenyl-1,4-phenylenediamine, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, B428-B433 (2005).
9. Y. S. Tan, M. P. Srinivasan, S. O. Pehkonen, and S. Y. M. Chooi,

- Effects of ring substituents on the protective properties of self-assembled benzenethiols on copper, *Corros. Sci.*, **48**, 840-862 (2006).
10. Y. S. Lin, and S. S. Chiu, Electrical properties of conductive adhesives as affected by particle compositions, particle shapes, and oxidizing temperatures of copper powders in a polymer matrix, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2045-2053 (2004).
  11. 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**, 1673-1697 (2008).
  12. 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**, 574-581 (2011).
  13. J. Zhao, and D. Zhang, Epoxy-based adhesives filled with flakes ag-coated copper as conductive fillers, *Polym. Compos.*, **38**, 846-851 (2015).
  14. S. Z. Mousavi, and M. Pourabdoli, Silver-coated copper particles as a new raw material for manufacturing electrical contacts, *Microelectron. Reliab.*, **134**, 114554 (2022).
  15. K. S. Moon, H. Dong, R. Maric, S. Pothukuchi, A. Hunt, Y. Li, and C. P. Wong, Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications, *J. Electron. Mater.*, **34**, 168-175 (2005).
  16. S. Magdassi, M. Grouchko, O. Berezin, and A. Kamyshny, Triggering the Sintering of Silver Nanoparticles at Room Temperature, *ACS Nano*, **4**, 1943-1948 (2010).
  17. J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review, *J. Alloys. Compd.*, **571**, 183-204 (2013).
  18. M. Erfanmanesh, R. Shoja-Razavi, H. Abdollah-Pour, and H. Mohammadian-Semnani, Influence of using electroless Ni-P coated WC-Co powder on laser cladding of stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, **348**, 41-54 (2018).
  19. O. Güler, Ü. Alver, and T. Varol, Fabrication and characterization of novel layered materials produced by electroless plating and hot pressing, *J. Alloys. Compd.*, **835**, 155278 (2020).
  20. L. Bois, F. Chassagneux, C. Desroches, Y. Battie, N. Destouches, N. Gilon, S. Parola, and O. Stéphan, Electroless growth of silver nanoparticles into mesostructured silica block copolymer films, *Langmuir*, **26**, 8729-8736 (2010).
  21. M. Montazer, and V. Allahyarzadeh, Electroless Plating of Silver Nanoparticles/Nanolayer on Polyester Fabric Using AgNO<sub>3</sub>/NaOH and Ammonia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 8436-8444 (2013).
  22. H. Daisuke, K. Kota, and O. Akira, Reducing electroless silver plating solution and reducing electroless silver plating method, *US Patent* 20140242288 A1 (2014).
  23. X. G. Cao, and H. Y. Zhang, Preparation of silver-coated copper powder and its oxidation resistance research, *Powder Technol.*, **226**, 53-56 (2012).
  24. Y. S. Lin, and S. S. Chiu, Effects of oxidation and particle shape on critical volume fractions of silver-coated copper powders in conductive adhesives for microelectronic applications, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2075-2082 (2004).
  25. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 887-898 (2010).
  26. Y. S. Park, C. Y. An, P. K. Kannan, N. Seo, K. Zhuo, T. K. Yoo,

- and C. -H. Chung, Fabrication of dendritic silver-coated copper powders by galvanic displacement reaction and their thermal stability against oxidation, *Appl. Surf. Sci.*, **389**, 865-873 (2016).
27. X. Zhu, L. Hu, and M. Dong, Synthesis and characterization of silver-coated copper powder layer, *Key Eng. Mater.*, **512-515**, 141-146 (2012).
28. T. Eliades, C. Gioka, G. Eliades, and M. Makou, Enamel surface roughness following debonding using two resin grinding methods, *Eur. J. Orthod.*, **26**, 333-338 (2004).
29. T. H. Kim, H. Kim, H. J. Jang, N. Lee, K. H. Nam, D. W. Chang, and S. Lee, Improvement of the thermal stability of dendritic silver-coated copper microparticles by surface modification based on

molecular self-assembly, *Nano Converg.*, **8**, 15 (2021).

#### Authors

In-Seong Hwang; B.Sc., Master Course, Department of Polymer Engineering, Suwon University, Suwon 18323, Republic of Korea; dlstjd826@naver.com

Kwang Hyun Nam; B.Sc., Chief Researcher, Mazal Co., Ltd, Suwon 16229, Republic of Korea; nj0618@naver.com

Dae-won Chun; Ph.D., Professor, Department of Polymer Engineering, Suwon University, Suwon 18323, Republic of Korea; dwchung@suwon.ac.kr