

포름산 혼합 나노섬유 성장 구리마이크로입자를 이용한 구리 소결 페이스트 합성

전영운 · 장지웅[†]

금오공과대학교 화학공학과
(2024년 2월 16일 접수, 2024년 2월 22일 수정, 2024년 2월 23일 채택)

Synthesis of Cu Sintering Paste Using Growth of Nanofiber on Cu Microparticles Mixed with Formic Acid

Young Un Jeon and Ji Woong Chang[†]

Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi-si 39177, Republic of Korea
(Received February 16, 2024; Revised February 22, 2024; Accepted February 23, 2024)

초 록

구리 마이크로입자의 표면을 나노섬유형태의 포름산구리로 합성하고 포름산과 혼합하여 구리판을 접합할 수 있는 소결 페이스트를 합성하였다. 평균 10 μm 의 구리 마이크로입자는 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 표면이 산화구리 나노섬유로 합성되고 포름산과 혼합하여 표면이 포름산화된 구리 마이크로입자가 합성된다. 포름산구리는 구리 벌크입자나 나노입자의 녹는점에 비해 낮은 온도인 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 구리로 분해되어 저온 소결로 구리판의 접합이 가능하다. 표면을 나노섬유 형태로 제어하여 표면적을 높여 포름산구리로의 반응속도, 응집에 필요한 접촉면적, 포름산구리의 분해속도 등이 증가하여 짧은 시간에 소결할 수 있도록 하였다.

Abstract

A sintering paste for bonding copper plates was synthesized using Cu formate nanofibers on Cu microparticles, mixed with formic acid. Copper oxide nanofibers of 10 μm grown at 400 $^{\circ}\text{C}$ on Cu microparticles on the surface were transformed into copper formate nanofibers through the mixing of formic acid. Compared to Cu bulk particles or nanoparticles, Cu formate on Cu microparticles decomposed into metallic Cu at a lower temperature of 210 $^{\circ}\text{C}$, facilitating the sintering of copper paste. The growth of nanofiber on Cu microparticles allowed for an increase in the reaction rate of formation to copper formate, aggregating surface area, and decomposition rate of copper formate, resulting in fast sintering.

Keywords: Sintering paste, Copper, Nanofiber, Formate, Mixture

1. 서 론

전도성 잉크 또는 페이스트는 용매에 분산된 전도성 물질로 반도체 소자의 전도성 접합, 센서, 전자 디스플레이, 태양 전지, 박막 트랜지스터 및 슈퍼커패시터와 같은 구부릴 수 있거나 신축성이 있는 유연한 전자 장치, 웨어러블 장치 등의 설계된 패턴을 구현하는데 필수적인 요소이다[1-10]. 최근에 금속(Ag, Au, Cu) 나노입자, 금속산화물 나노입자, 그래핀, 탄소나노튜브 등의 전도성 물질을 이용한 다양한 종류의 전도성 잉크/페이스트가 개발되어왔다[1,11,12]. 특히 금속 기반의 잉크/페이스트는 높은 전기 및 열 전도성 측면에서 장점이 있으나 금속의 녹는점은 상대적으로 높아 유연 소재의 기판으로 사용되는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 폴리카보네이트와 같은 고분자와, 종이, 직물 및 고무에서 사용하는 데

한계가 있다[13].

Ag는 금속 기반 잉크/페이스트를 제조하기 위한 금속으로 연구가 많이 되었다[14]. Ag는 전기 전도성이 높으며, Au에 비해 상대적으로 저렴하며 느린 산화 속도가 장점이다. 또한, Ag 나노입자 기반 잉크는 저온 소결(150 $^{\circ}\text{C}$ 이하)에서도 전도성 필름을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있어 내열성이 낮은 유연한 기판에 전도성 패턴을 형성할 수 있다는 장점이 있다[1]. 하지만 Ag는 전류가 흐를 때 구조적 변형으로 단락 또는 개방 회로가 발생하는 electromigration 효과와 경제성이 낮은 단점이 있어 Cu와 같은 대체재에 관한 활발한 연구가 진행되고 있다[14,15]. Cu는 고유의 전기/열 전도성이 Ag와 비슷하며 자연에 풍부하여 경제적이다. 그러나 Cu 기반 잉크/페이스트는 산화가 상대적으로 빨라 Cu_2O (Cu_2O 와 CuO)와 같은 절연층을 형성해 전도성이 낮아지고 Cu 입자의 소결을 방해하는 단점이 있다[1].

이 연구에서는 Cu 기반의 저온 소결이 가능한 Cu 페이스트를 개발하였다. 저온에서 소결이 가능하도록 물리적으로 표면적을 높이기 위해 구리 마이크로입자의 표면에 나노섬유를 성장시키고 화학적으로 표면을 포름산구리로 변환하였다. Cu 벌크입자나 나노입자의 녹는점보다

[†] Corresponding Author: Kumoh National Institute of Technology
Department of Chemical Engineering, Gumi-si 39177, Republic of Korea
Tel: +82-54-478-7963 e-mail: jwchang@kumoh.ac.kr

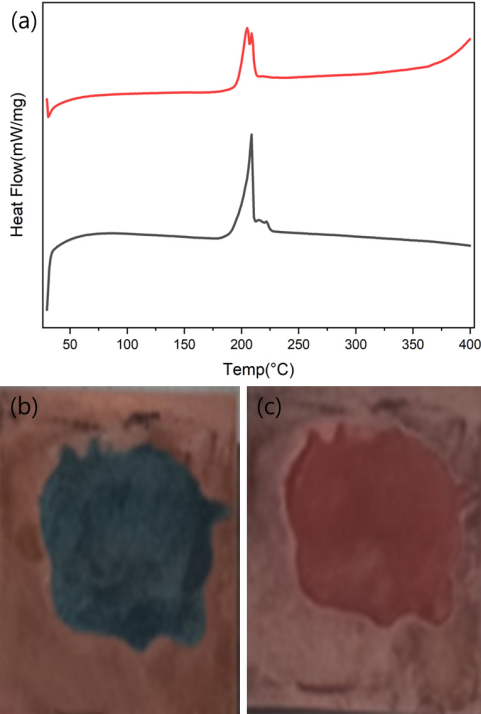


Figure 3. Thermal changes of FCu@Cu and Cu paste. (a) DSC of FCu@Cu (1 μm (black, bottom) and 10 μm (red, top), (b) Cu sintering paste before heat treatment, (c) Cu paste after heat treatment at 220 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min.

입자의 SEM 이미지이다. Figure 2a-c는 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 20, 40, 60 min 동안 산화를 진행한 Cu 마이크로입자의 표면 이미지이다. Figure 2a에서는 Cu_xO 결정경계를 거의 찾을 수 없는 매끈한 표면을 가진 반면에 Figure 2b와 2c에서 볼 수 있듯이 표면에 밀도가 낮은 Cu_xO 결정경계를 확인할 수 있다. 이는 산화 시간이 증가할수록 Cu_xO 의 결정핵이 성장하여 관찰할 수 있는 크기 이상으로 성장했기 때문이다. Figure 2d-f는 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 20, 40, 60 min 동안 산화를 진행한 Cu 마이크로입자의 표면 이미지이다. 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 구리를 산화했을 때에 비하여 높은 Cu_xO 결정경계 밀도를 가지고 있다. 이것은 산화 온도가 높아질수록 Cu_xO 결정핵의 수가 증가하였음을 의미한다. 또한 산화 시간이 증가함에 따라 Cu_xO 결정경계의 더 크고 크기가 증가하고 있는 것은 높은 온도에서 Cu_xO 의 성장속도가 증가했음을 의미한다. Figure 2g-i는 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 20, 40, 60 min 동안 실험실전기로서 산화를 진행한 Cu 마이크로입자의 표면 이미지이다. Figure 2g에서 볼 수 있듯이 400 $^{\circ}\text{C}$ 산화온도, 20 min에는 Cu 마이크로입자를 산화할 경우 높은 Cu_xO 결정경계를 가진 표면을 가진 $\text{Cu}_x\text{O}@Cu$ 이 합성되고 40 min 이상(Figure 2h-i) 나노섬유 형태의 Cu_xO 가 Cu 마이크로입자 표면에서 성장한다. CuO 나노와이어의 성장은 산소 또는 대기 환경에서 400~750 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 성장하는 것으로 알려져 있고[18-20] 이 실험에서도 400 $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도에서는 나노섬유가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 그리고 이 실험에서 표면의 Cu_xO 나노섬유는 구형의 Cu_xO 의 결정이 성장하여 생성됨을 확인할 수 있다.

Figure 3는 FCu@Cu 입자의 온도에 따른 상변화와 색상 변화를 보여준다. Figure 3a는 DSC (AUTO Q2000, TA Instruments, DE, USA)를 이용하여 FCu@Cu 입자를 상온에서 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 관찰하였을 때 약 180~230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 상변화를 확인할 수

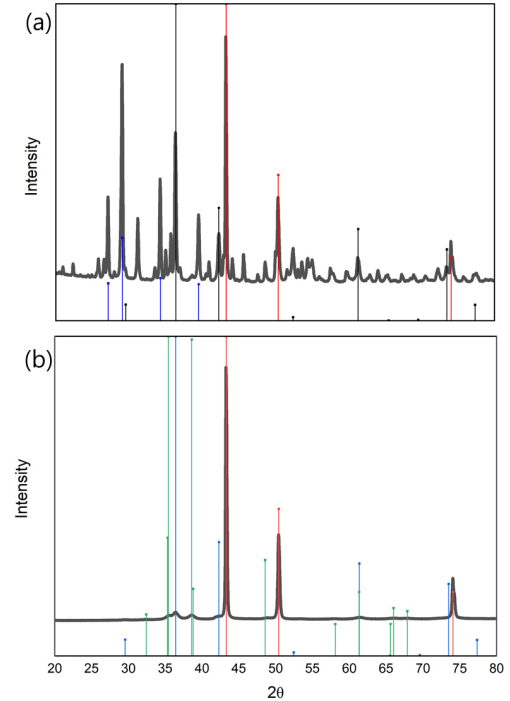


Figure 4. XRD of Cu sintering paste (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 220 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min.

있다. 이 상변화는 표면의 폼산구리가 구리로 분해되는 온도이며 이 결과는 TGA와 DSC에서 확인할 수 있는 폼산구리의 분해온도와 일치한다[21,22]. 1 μm Cu 마이크로입자를 이용해 합성한 FCu@Cu 입자는 약 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 상변화가 종료된 반면 10 μm 로 합성한 입자는 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 구리로 완전히 변화된다. Figure 3b-c는 시각적으로 폼산구리의 환원된 상태를 보여준다. Cu 마이크로입자(10 μm)로부터 합성된 FCu@Cu 입자를 폼산과 혼합한 Cu 페이스트는 Figure 3b에서 알 수 있듯이 청록색을 가지고 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 min간 상압, 대기 환경에서 가열했을 때 Figure 3c에서 볼 수 있듯이 갈색의 Cu로 변화된다.

Figure 4a와 4b는 각각 FCu@Cu 입자(10 μm)와 이를 이용한 Cu 페이스트를 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 min 동안 상압, 대기 환경에서 가열했을 때의 XRD 선도이다. FCu@Cu 입자는 Cu, 폼산구리, Cu_xO 의 혼합물의 XRD 선도가 관찰되고, 이때 Cu는 입자의 핵, 폼산구리는 표면에 각각 존재하며 산화구리는 폼산화가 되지 않은 표면에 일부 남아있기 때문이다. Figure 4b에서 볼 수 있듯이 Cu 페이스트를 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 min간 가열했을 때 XRD 선도는 금속 Cu와 일치하여 Cu 페이스트가 Cu로 완전히 전환되었음을 확인할 수 있다. 여기서 산화구리는 최소 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 소결되나[23] 페이스트를 만들기 위해 사용된 용매인 폼산이 FCu@Cu 입자에 있는 Cu_xO 를 소결과정 중에 폼산화가 진행되고 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 모두 Cu로 전환될 수 있다.

Figure 5는 Cu 페이스트를 이용해 저온 소결한 구리판을 UTM을 이용해 전단력을 측정된 결과이다. 2개의 구리판을 핫프레스를 이용해 220 $^{\circ}\text{C}$, 23 MPa에서 10 min간 접한한 시료는 264 MPa 전단력에서 절단되었다. 이 값은 순수 구리와 같은 인장강도와 동일하며 개발한 Cu 페이스트가 저온소결되면서 벌크 구리와 같은 물성을 갖는 것을 의미한다.

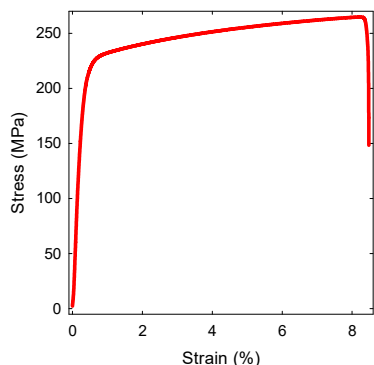


Figure 5. Shear test of bonding of two copper sheets using Cu sintering paste.

4. 결 론

본 연구에서는 1~10 μm 크기의 Cu 마이크로입자의 표면에 Cu_xO 나노섬유 성장과 포름산화를 통해 Cu 페이스트를 합성하고 기계적 물성을 확인하였다. 상압, 대기 환경에서 Cu 마이크로입자의 크기, 산화 온도, 산화 시간이 증가함에 따라 Cu_xO 나노섬유의 성장이 뚜렷해졌다. 나노섬유의 성장 메커니즘으로는 400 $^\circ\text{C}$ 이상에서 Cu 마이크로입자 표면에 구형의 Cu_xO 결정핵이 나노섬유로 성장하는 것을 확인했다. Cu_xO 나노섬유를 포름산화하여 청록색의 FCu@Cu 입자를 합성하고 포름산을 첨가하여 Cu 페이스트를 제조한다. Cu 페이스트는 220 $^\circ\text{C}$ 이하에서 갈색의 Cu로 분해되면서 벌크 Cu와 동일한 기계적 물성을 가지므로 저온에서의 효과적인 소결 및 구리소재의 제조에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음(2021)

References

1. D. Tomotoshi and H. Kawasaki, Surface and interface designs in copper-based conductive inks for printed/flexible electronics, *Nanomaterials*, **10**, 1689 (2020).
2. D. F. Fernandes, C. Majidi, and M. Tavakoli, Digitally printed stretchable electronics: A review, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 14035-14068 (2019).
3. S. Huang, Y. Liu, Y. Zhao, Z. Ren, and C. F. Guo, Flexible electronics: Stretchable electrodes and their future, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1805924 (2019).
4. N. Matsuhisa, X. Chen, Z. Bao, and T. Someya, Materials and structural designs of stretchable conductors, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 2946-2966 (2019).
5. Y. Huang, X. Fan, S.-C. Chen, and N. Zhao, Emerging technologies of flexible pressure sensors: Materials, modeling, devices, and manufacturing, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1808509 (2019).
6. S. Khan, S. Ali, and A. Bermak, Recent developments in printing flexible and wearable sensing electronics for healthcare applications, *Sensors*, **19**, 1230 (2019).
7. Y. Yu, H. Y. Y. Nyein, W. Gao, and A. Javey, Flexible electrochemical bioelectronics: The rise of in situ bioanalysis, *Adv.*

Mater., **32**, 902083 (2020).

8. Y. Ma, Y. Zhang, S. Cai, Z. Han, X. Liu, F. Wang, Y. Cao, Z. Wang, H. Li, Y. Chen, and X. Feng, Flexible hybrid electronics for digital healthcare, *Adv. Mater.*, **32**, 1902062 (2020).
9. Y. Z. Zhang, Y. Wang, T. Cheng, L. Q. Yao, X. Li, W. Y. Lai, and W. Huang, Printed supercapacitors: Materials, printing and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 3229-3264 (2019).
10. H. Li and J. Liang, Recent development of printed micro-supercapacitors: Printable materials, printing technologies, and perspectives, *Adv. Mater.*, **32**, 1805864 (2020).
11. S. Naghdi, K. Y. Rhee, D. Hui, and S. J. Park, A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: Different deposition methods and applications, *Coatings*, **8**, 278 (2018).
12. L. Nayak, S. Mohanty, S. K. Nayak, and A. Ramadoss, A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 8771-8795 (2019).
13. M. Hu, J. Sun, and J. Yang, Copper inks for printed electronics, *Nanoscale*, **14**, 16003 (2022).
14. Q. Huang and Y. Zhu, Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: A review of materials, processes, and applications, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1800546 (2019).
15. R. Khazaka, L. Mendizabal, and D. Henry, Review on joint shear strength of nano-silver paste and its long-term high temperature reliability, *Electro. Mater.*, **43**, 2459-2466 (2014).
16. S. Lee, S. Han, Y. Kim, and K. Jang, Copper sintering pastes with various polar solvents and acidic activators, *ACS Omega*, **8**, 39135-39142 (2023).
17. S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan, Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing, *J. Colloid Interface Sci.*, **480**, 76-84 (2016).
18. B. J. Hansen, H. Chan, J. Lu, G. Lu, and J. Chen, Short-circuit diffusion growth of long bi-crystal CuO nanowires, *Chem. Phys. Lett.*, **504**, 41-45 (2011).
19. M. Chen, Y. Yue, and Y. Ju, Growth of metal and metal oxide nanowires driven by the stress-induced migration, *J. Appl. Phys.*, **111**, 104305 (2012).
20. L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, and G. Zhou, Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals, *Acta Mater.*, **59**, 2491-2500 (2011).
21. Y. Li, T. Qi, M. Chen, and X. Fei, Mixed ink of copper nanoparticles and copper formate complex with low sintering temperatures, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 11432-11438 (2016).
22. W. Marchal, A. Longo, V. Briois, K. Van Hecke, K. Elen, M. K. Van Bael, and A. Hardy, Understanding the importance of Cu(I) intermediates in self-reducing molecular inks for flexible electronics, *Inorg. Chem.*, **57**, 15205-15215 (2018).
23. L. F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, P. Gayán, A. Abad, B. M. Corbella, and J. María Palacios, Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel*, **83**, 1749-175 (2004).

Authors

Young Un Jeon; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering, Kumoh National University of Technology, Gumi-si 39177, Korea; nasus4131@kumoh.ac.kr

Ji Woong Chang; Ph.D., Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Kumoh National University of Technology, Gumi-si 39177, Korea; jwchang@kumoh.ac.kr