무전해 도금법을 이용한 코어 셸 구조의 Cu-Ag분말 제조

김종완^a, 이혁희^b, 원창환^{a*}

^a충남대학교 급속응고신소재연구소, ^b한국화학연구원

Preparation of Cu-Ag Powder having Core-Shell Structure by Electroless Plating Method

Jong-Wan Kim^a, Huk-Hee Lee^b, Chang-Whan Won^{a*}

^aEngineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^bKorea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 305-600, Korea

(Received November 10, 2008 ; revised February 23, 2009 ; accepted February 27, 2009)

Abstract

Cu-Ag powder having Core-Shell structure was prepared from by electroless plating method using agents such as AgNO_3 , NH_4OH , Hydroquinone. Ag coated copper powders were analyzed using scanning electron microscopy(SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer(EDX). The silver coating layer of copper powder was affected from various reaction conditions such as molar ratio of NH_4OH , AgNO_3 , and pulp density. Free silver was generated below 0.1M or 0.3M and above of NH_4OH mole ratio. Silver coating layer thickened as addition of AgNO_3 . When the pulp density reached 12% with 0.2M NH_4OH , and 0.15M AgNO_3 at 4°C, silver was homogeneously distributed around the copper particles and free silver particles were not generated.

Keywords: Silver, Copper, Electroless plating, Reduction, Core-shell

1. 서 론

금, 은, 구리, 니켈 등은 전기적 열적 전도성이 뛰어난 금속 재료이다. 하지만 금과 은은 우수한 전도적 특성을 지니고 있지만 가격이 비싸다는 단점이 있으며, 구리와 니켈역시 우수한 전기 전도적 특성을 지니고 있지만 산화에 약하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 금과 은, 구리와 니켈의 단점을 극복하고자 코어-셸(Core-Shell)구조¹⁻³⁾의 분말 제조에 관한 연구가 현재 전자산업에서 활발히 진행되고 있다. 구리입자 표면에 은의 코팅은 구리의 산화를 억제시키며 구리와 은의 우수한 열적 전기적 특성을 모두 지닌 분말제조를 가능하게 할 뿐만 아니라 은 분말의 고가격 문제 또한 해결할 수 있게 된다⁴⁻⁶⁾. 일반적으로 분말 코팅방법은 전기 도금⁷⁾, 무전해

도금^{8,9)}, 기상반응법¹⁰⁾ 등이 있다. 하지만 전기도금과 스퍼터링¹¹⁾ 등의 방법은 효율성면에서 낮기 때문에 산업화가 곤란한 경우가 많다. 이에 반해 무전해 도금은 전기 도금에 비하여 도금층이 치밀하고 균일한 두께를 가지며 free metal이 생성되지 않는 효율적인 코팅이 가능하고 도체뿐만 아니라 플라스틱이나 유기체와 같은 다양한 기판에 대해서도 적용할 수 있다. 또한 산업적인 측면에서도 제조비용이 낮고 대량생산이 가능하여 현재 많은 연구가 진행 중이다.

따라서 본 논문에서는 무전해 도금법을 이용하여 5~40 μm 크기의 구리입자에 은을 코팅하여 각 공정 조건에 따른 최종생성물의 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

실험을 위하여 입자 사이즈 5~40 μm 의 Cu분말

*Corresponding author. E-mail : cwwon@cnu.ac.kr

(99%, ChangSung)이 사용되었다. 구리분말의 산화층을 제거하기 위해 3M농도의 H_2SO_4 에 20분간 교반시켜 세척하였고 $AgNO_3$ 환원을 위한 환원제로서 Hydroquinone [$C_6H_4(OH)_2$]을 사용하였다. 이상을 혼합하여 Pulp density 4~16% 용액으로 제조한 뒤 $AgNO_3$ 수용액과 NH_4OH 용액을 1:1의 비율로 혼합한 용액을 첨가하여 20분간 교반시켰다. 반응이 끝난 분말은 증류수와 에탄올(ethanol)을 이용하여 수차례 세척하였고 건조기에서 24시간($60^\circ C$)동안 건조되었다.

코팅된 Cu분말의 단면을 분석하기 위해 Resin과 혼합하여 마운팅(mounting)한 뒤 bulk화시켜 SiC paper를 이용하여 폴리싱(polishing)한 뒤 분말의 단면을 주사전자현미경(SEM: JEOL사, MODEL: JSM-5410)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 코팅된 분말의 정량분석을 위하여 EDX분석을 실시하였다.

본 연구에서 사용된 시료들의 종류 및 특성을 표 1에 나타내었고, 전체적인 실험 공정을 그림 1에 도시하였다.

Table 1. The properties of reagents used in this study

$AgNO_3$	99.9%, KOJIMA Chem. Co. Ltd., Japan
NH_4OH	35%, SAMCHUN Pure Chem. Co. Ltd., Korea
Hydroquinone	99.0%, SAMCHUN Pure Chem. Co. Ltd., Korea

Fig. 1. The flow chart for the preparation of Ag coated Cu powders.

3. 결과 및 고찰

3.1 무전해 도금을 이용한 코어(Cu)-셸(Ag)구조 형성 과정

Cu 입자표면에 Ag 코팅층을 형성하기 위한 과정에는 다음의 2가지 화학반응을 생각할 수 있다.

첫째, Cu와 Ag사이의 치환반응이다⁹⁾. 이는 암모니아수 용액에서 $Ag(NH_3)_2^+$ 이 생성되는 반응과 Cu

와의 치환반응으로 나눌 수 있다. 즉,

식 (1)에 의하여 $AgNO_3$ 수용액에 NH_4OH 를 첨가하게 되면 용액이 점점 노란색에서 진한갈색으로 변하게 된다. 그리고 다시 식 (2), (3)번의 반응을 거쳐 용액은 투명하게 변하게 된다. 식 (3)으로 전환된 용액을 구리 용액에 첨가하게 되면 식 (4)에서 볼 수 있는 바와 같이 표준 산화·환원 전위차 (ΔE^0)가 양의 값을 갖음에 따라 반응은 자발적으로 일어나게 되고 구리보다 표준 환원전위가 높은 Ag^+ 가 Ag^0 으로 석출되게 된다.

두 번째는 환원제에 의한 Ag의 석출반응이며 반응식은 다음과 같다.

암모니아수에 의해 생성된 $Ag(NH_3)_2^+$ 착이온은 식 (5)에 의하여 환원제인 Hydroquinone에 의해 Ag로 석출되게 된다.

그림 2는 이러한 전체적인 과정들을 도식화하여 보여주고 있다. 그림 2(1)번은 Ag 입자가 Cu입자 표면에 균일하게 성공적으로 코팅된 모습을 보여주고 있으며, 그림 2(2)번은 Ag 입자가 불균일하게 성장하여 Cu입자 코팅에 실패한 경우를 보여주고 있다. 코팅이 성공적으로 형성된 경우 (a)와 같이 Cu입자 표면에 Ag 핵이 전체적으로 균일하게 생성되는데 식 (4)에 의하여 구리와 $Ag(NH_3)_2^+$ 간의 치환반응이 Ag 결정핵을 생성 시키게 된다. 그리고 식 (5)에 의하여 (b)부분과 같이 결정이 성장하게 되는데 이러한 반응이 성공적으로 진행될 경우 (c)와 같은 균일한 형태의 코팅층이 형성되게 된다. 하지만 그림 2(2)의 (d)와 같이 구리 입자표면에 결정핵이 생성되지 못한 부분이 생기면 불균일한 코팅층이 형성되는데 그 원인은 NH_4OH 에 의하여 생성된 구리표면의 $Cu(OH)_2$ 가 Cu와 $Ag(NH_3)_2^+$ 의 치환반응을 억제시키기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 NH_4OH 농도가 균일한 코팅층 형성을 위한 중

Fig. 2. Formation process of the silver coating layer: (1) a complete coating layer, (2) an incomplete coating layer.

요한 변수중의 하나이다. (e)는 과잉의 NH_4OH 로 인하여 구리입자 표면에 코팅되지 못하고 용액 중에서 석출된 free silver 입자를 보여주고 있다.

3.2 온도에 따른 영향

반응온도가 Ag 코팅층 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 4~80°C까지 온도를 변화시켜 실험을 진행하였다. 4°C에서의 반응을 위하여 AgNO_3 수용액과 환원용액을 얼음 및 아이스 팩을 이용해 냉각시켰고, 상온이상에서의 반응을 위하여 각각의 용액을 항온조를 이용 preheating한 후 실험하였다. 용액의 조성은 pulp density 12%의 용액에 0.15M AgNO_3 , 0.2M NH_4OH 로 고정시켰다.

그림 3에 온도에 따른 코팅층의 SEM 사진을 나타내었다. 온도가 상승할수록 free silver의 양이 증가하고 있으며 코팅층이 상당히 거칠어지고 있는 것을 확인할 수 있다. 4°C에서 실험이 진행된 (a)분말은 free silver가 검출되지 않고 있으며 코팅상태가 전체적으로 균일한 모습을 보이고 있다. 상온에서 진행된 (b) 분말역시 코팅상태는 비교적 균일했으나 free silver가 약간 검출되었다. 하지만 반응온도가 50°C 이상에서 진행된 (c), (d) 분말은 코팅상태가 상당히 거칠어 졌으며 많은 양의 free silver가 코팅층에 응집되어 있다. 이것은 반응온도가 상승할수록 석출반응의 가속화를 가져와 Ag가 구리표면의 핵에서 석출되는 비율 보다는 용액 속에서 석출되는 비율이 많아지기 때문이라 생각된다. 또한 지나치게 높은 반응온도는 코팅층에서 식 (5)의 화학반응을 무분별하게 발생시켜 코팅층을 불균일하게 형성시켰을 것이라 사료된다. 따라서 실험을 통해 얻어진 균일한 코팅층을 얻을 수 있는 최적의

Fig. 3. SEM micro-structures of Ag coated Cu powders versus temperature (a)=4°C, (b)=room temperature, (c)=50°C, (d)=80°C.

반응온도는 4°C였으며 이후 본 논문의 실험은 모두 4°C로 고정시켰다.

3.3 AgNO_3 의 농도에 따른 영향

구리표면의 Ag 코팅층 두께를 조절하기 위하여 AgNO_3 농도를 0.10~0.25M까지 변화시켜 코팅층에 미치는 영향을 연구하였다. Pulp density와 NH_4OH 는 각각 12%, 0.2M로 고정시켰다.

그림 4는 AgNO_3 의 M농도에 따른 구리입자 표면의 코팅상태를 알아보기 위하여 입자 단면의 SEM 분석 결과를 보여주고 있다. 그림 4(a)는 AgNO_3 가 0.15M농도로 사용 되었을 때의 코팅상태를 보여주고 있는데 Ag가 구리입자 표면에 적절한 두께로 코팅층을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. (b)는 AgNO_3 가 0.25M 농도로 사용되었을 경우의 코팅상태를 보여주고 있는데 Ag의 과도한 석출로 인하여 구리입자 표면의 코팅층이 상당히 두껍게 형성된 것을 확인할 수 있다. AgNO_3 의 몰농도가 증가 할수록 식 (5)의 화학반응이 우세해 짐에 따라 그림 2의 (b)에서 보여준 코팅형성 과정이 과도하게 일어났음을 짐작할 수 있다.

Fig. 4. Cross-section micrographs of Ag coated Cu powders versus AgNO_3 ratio (a)=0.15M, (b)=0.25M.

Fig. 5. Element ratio of Ag coated Cu powders versus AgNO₃ concentration.

그림 4(a)의 직선을 따라 EDX를 이용하여 원소들을 정량 분석한 뒤 AgNO₃의 몰농도에 따른 성분비를 도식하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. AgNO₃의 몰농도가 증가 할수록 Ag의 비율이 증가하여 0.2M부터 코팅층의 두께가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. AgNO₃가 0.1M 사용된 경우에는 Ag의 비율이 10% 미만으로 코팅층이 충분하게 형성되지 못하였으며, AgNO₃가 0.15M 사용되었을 때 가장 적절한 두께의 코팅층이 형성됨을 알 수 있었다.

3.4 암모니아수(NH₄OH)의 농도에 따른 영향

반응용액속의 NH₄OH 농도 조절은 3.1을 통해 설명한 것과 같이 구리입자 표면의 Ag결정핵 생성에 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 본 실험에서는 Pulp density와 AgNO₃를 각각 12%, 0.15M로 고정시키고 NH₄OH 농도를 0.1~0.4M까지 변화시켜 그 영향을 연구하였다.

그림 6은 NH₄OH의 농도에 따른 코팅된 구리입자의 SEM분석결과를 보여주고 있다. NH₄OH의 몰농도가 증가 할수록 구리 입자들 사이에 작은 입자들이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것으로 보아 Ag가 구리입자에 코팅되지 못하고 free silver형태로 석출되고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 입자 표면을 확대해본 결과 몰농도의 증가에 따라 코팅층의 roughness 역시 상승하고 있음을 확인할 수 있으며 각각 0.3M과 0.4M이 사용된 (c), (d)번에서는 불균일한 핵생성으로 인하여 Ag 코팅층의 접착력이 좋지 못해 벗겨진 부분이 보이기도 한다. 이와 같이 입자표면의 roughness가 상승하고 불균일한 코팅층이 생성되는 이유는 OH⁻의 과도한 공급으로 인하여 Cu(OH)₂가 구리입자 표면에 생성되고 그에

Fig. 6. SEM micro-structures of Ag coated Cu powders versus NH₄OH concentration (a)=0.1M, (b)=0.2M, (c)=0.3M, (d)=0.4M.

따라 식 (4)의 화학반응이 억제되어 Ag의 결정핵이 구리입자 표면에 생성되지 못했기 때문이라 짐작할 수 있다. 구리입자 표면에 석출되지 못한 Ag(NH₃)₂⁺ 착이온은 그림 2의 (e)와 같이 free silver형태로 석출되어 구리의 코팅 효율을 떨어뜨리게 되는데 그림 6(c), (d)의 실험결과가 이를 잘 증명하고 있다. 한편 그림 6(a), (b)는 NH₄OH가 각각 0.1M, 0.2M 사용된 분말을 보여주고 있는데, (a)와 (b) 모두 균일한 코팅상태를 보이고 있지만 (a)에서는 free silver가 존재하며 (b)에서는 free silver가 존재하지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 보다 정확한 구리입자의 코팅상태를 분석하기 위해 입자의 단면을 EDX 분석하였고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)를 보면 입자내부의 Cu 피크는 확인할 수 있지만 입자표면의 Ag 피크는 소량으로 분석되었다. 하지만 (b)는 입자 내부의 Cu 피크와 함께 입자표면의 Ag 피크가 양쪽 끝에서 확인되고 있다. 이것으로 보아 (a)는 Ag가 구리표면에 코팅되지 못하고 대부분 free silver형태로 석출되었으며 (b)는 Ag 대부분이 구리입자 표면에 석출되어 균일한 코팅층을

Fig. 7. EDX analysis of Ag coated Cu powders versus NH₄OH ratio (a)=0.1M, (b)=0.2M, (c)=0.3M, (d)=0.4M.

형성하는데 사용되었음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 NH_4OH 의 불충분한 공급은 Ag^+ 을 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 으로 완전하게 전환시키는데 실패하게 되는데 표준 환원전위가 +0.799V인 Ag^+ 이 0.38V인 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 보다 훨씬 강한 산화력으로 인하여 용액 중에서의 Ag입자 핵생성 반응을 빠르게 진행시켜 입자표면의 Ag 결정핵 생성이 상대적으로 줄어들었기 때문이라 사료된다. 그림 7(c)는 불균일한 코팅층으로 인하여 한쪽에서 Ag가 확인되지 않고 있으며 (d)는 불균일한 코팅층이 과도하게 성장하여 입자표면의 Ag 피크가 두껍게 나타나는 부분을 보여주고 있다. 이러한 결과는 그림 6의 SEM분석 결과와 대부분 일치하고 있음을 보여준다.

실험결과 pulp density 12%의 Cu를 코팅하기 위한 최적의 NH_4OH 의 농도는 0.2M이었다.

3.5 광액농도(Pulp density)의 영향

용액 속에 Cu 농도가 Ag코팅층 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 AgNO_3 와 NH_4OH 의 농도를 각각 0.15M, 0.2M로 고정시키고 pulp density를 4~16%까지 변화시켜 그 결과를 고찰하였다.

그림 8에 pulp density에 따른 분말의 SEM사진을 나타내었다. pulp density가 증가 할수록 미세한 free silver 입자들이 사라지고 있는 것을 확인할 수 있다. 구리가 4% 사용된 (a)는 상대적으로 많은 비율의 AgNO_3 로 인하여 입자표면에 코팅되고 남은 Ag가 용액 중에 free silver 형태로 석출되었다. 8%의 구리가 사용된 (b)는 free silver의 양이 (a)에 비하여 감소하였으며, 구리가 각각 12%, 16% 사용된 (c)와 (d)는 free silver가 검출되지 않고 있다. 구리 농도가 증가할수록 free silver양과 함께 Ag 코팅층

Fig. 8. SEM micro-structures of Ag coated Cu powders versus pulp density (a)=4%, (b)=8%, (c)=12%, (d)=16%.

Fig. 9. Element ratio of Ag coated Cu powders versus pulp density.

두께가 감소하고 있는 것이라 짐작할 수 있다. 따라서 이를 증명하기 위해 그림 9에 pulp density에 따른 원소의 성분비를 EDX분석을 통해 도식화 하였는데 pulp density가 증가할수록 구리의 비율은 52%에서 80%까지 증가하고 있으며 Ag는 48%에서 20%까지 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 이것으로 보아 구리농도가 증가 할수록 Ag코팅층의 두께가 점점 감소할 것이라는 예상은 분석결과와 정확히 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

무전해 도금을 이용하여 구리분말에 코어-셀 구조의 균일한 Ag 코팅층 형성을 연구하였다. 균일한 Ag 코팅층 형성을 위해선 구리입자 표면의 Ag 결정 핵 생성반응이 중요한 요소인데 이것은 최적의 NH_4OH 농도 조절로 Ag 결정 핵 생성을 방해하는 구리수화물의 생성을 최소화함으로써 가능하였다. 또한 반응온도, AgNO_3 농도, pulp density의 변화에 따라 구리입자 코팅층의 두께와 용액중의 free silver 양이 민감하게 반응하였다.

따라서 실험을 통하여 가장 양호한 특성의 코팅 분말을 얻을 수 있었던 최적조건은 pulp density 12%의 용액에서 0.15M AgNO_3 와 0.2M NH_4OH 의 조성에 4°C의 반응온도였다.

참고문헌

1. Shaochun Tang, Yuefeng Tang, Shaopeng Zhu, Haiming Lu, and Xiangkang Meng, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 2871.
2. S. Prathap Chandran, J. Ghatak, and P. V. Satyam,

- Murali Sastry, Journal of Colloid and Interface Science, 312 (2007) 498.
3. D. H. Chen and S. R. Wang, Materials Chemistry and Physics, 100 (2006) 468.
 4. D. Russev, D. Raclev, and S. Kava, J. Met. Finish, 81, (1983) 27.
 5. X. R. Xu, X. J. Luo, H. R. Zhuang, W. L. Li, and B. L. Zhang, Materials Letters, 57 (2003) 3987.
 6. H. T. Hai, J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung, and C. O. Kim, Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 3788.
 7. E. Takeshima, K. Takatsu, Y. Kojima, and T. Fujji, US Patent No. 4, 954 (1990) 235.
 8. S. Tojan Djokic, M. Dubois, and R. H. Lepard, US Patent No. 5, 945 (1999) 158.
 9. T. Hayashi, Shimonoseki, US Patent No. 5, 178 (1993) 909.
 10. D. M. Makowiecki, J. A. Kerns, C. S. Alford, and M. A. Mckernan, US Patent No: 6, 355 (2002) 146 B1.
 11. Z. Xu, X. Z. Yu, and Z. G. Shen, China Particuology, 5 (2007) 345.