

피복제 적하법에 의한 Ag 피복 Cu 미립자의 제조 및 광학적 특성

유연태[†]

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Preparation and Optical Properties of Ag-Coated Cu Powder by Dropping Method of Coating Agent

Yeon-tae Yu[†]

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

(2003년 7월 1일 받음, 2003년 8월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Ag-coated Cu particles were prepared by dropping method of coating agent and were evaluated by scanning electron microscope and color difference meter. The shape of Cu particles having obvious crystal plan and edge was changed spherically according to the increase of Ag coating amount. When the Ag coating amount was 50 wt% to Cu particles, the whiteness of Ag-coated Cu particles was almost similar to that of pure Ag particles. Adding NH_4OH in reductant solution could increase effectively the whiteness of the Ag-coated particles. The Ag-coated particles having the highest whiteness was obtained when the content of hydrazine in reductant solution was 0.48 M.

Key words Ag-coated Cu particle, conductive paste, whiteness, color change

1. 서 론

하이브리드(hybrid) IC, MLCC(Multi Layer Ceramic Capacity), 다층 인쇄회로기판(PCB) 등의 전극소재로 도전성 페이스트가 사용되고 있다. 일반적으로 도전성 페이스트에 사용되고 있는 금속 미립자로는 Ag가 가장 많이 사용되어 왔다.¹⁻³⁾ 또한 Ag 금속 미립자는 우수한 전자파 차폐 능력 때문에 최근 고출력 통신기기의 전자파 차폐재로도 사용이 증가하고 있다. 그러나 Ag 미립자는 귀금속 재료로 가격이 고가이기 때문에, 이를 사용하는 전자 부품의 제조 원가를 상승시키는 주요 원인으로 작용하고 있다. MLCC와 같은 경우, 그 크기의 변화는 약 20년 사이에 면적은 약 1/10로 체적은 약 4/100로 축소되었으나, 고용량을 위하여 층수는 10배(40층에서 400층) 정도 증가하였다. 인쇄회로기판의 경우에도 층수가 10층 이상이 될 것으로 전망되고 있다. 따라서 이들 소재에 사용되고 있는 전극재료인 도전성 페이스트도 사용량이 크게 증가하였고, 결과적으로 전극재료가 차지하는 가격 비중도 과거와 비교하여 크게 증가하였다. 그러므로 전자 부품의 가격 경쟁력을 확보하기 위해서는 Ag와 같은 귀금속의 대체 재료가 요구되고 있으며, 그 하나의 대체 재료로 Ag 피복 Cu 미립자를 들 수 있다.^{4,5)}

Cu 미립자를 Ag로 피복하는 종래의 방법은 주로 무

전해 도금 방법이 사용되었다.⁶⁻⁸⁾ 일반적으로 무전해 도금 방법에서는 피복할 물질의 수용액에 Cu 미립자를 현탁하고 환원제를 적하하여 피복체의 표면에 피복 물질을 석출시켜 피복한다. 그러나 피복제 적하법에서는 이와는 반대로 환원제 중에 피복체가 현탁되고 피복물질의 수용액이 적하된다. 이 방법의 장점은, 피복체가 피복 물질의 수용액과 반응성이 강할 경우 이러한 영향을 줄일 수 있으며, 피복 물질의 수용액이 투입됨과 동시에 바로 피복체의 표면에 석출되므로 피복 물질의 농도를 일정하게 유지할 수 있어 좀더 균일한 피복층을 형성할 수 있다는 것이다.⁹⁾

본 연구에서는 Ag 페이스트에 사용되고 있는 Ag 미립자를 대체할 수 있는 Ag 피복 Cu 미립자를 무전해 도금법의 일종인 피복제 적하법에 의해 제조하였고, 피복 조건 및 Cu 미립자의 입경이 Ag의 피복 상태에 미치는 영향을 Cu 미립자의 광학적 특성 변화의 관찰로 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. Cu 미립자의 합성

출발물질로서 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co., 98%)를 사용하였고, 환원제로는 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Aldrich Chemical Co., 98%)을 사용하였다. 또한 착화제로 NH_4OH (Aldrich Chemical Co., 28% NH_3)가 사용되었다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 로부터 0.64 M의 CuSO_4 수용액을 제조하고 교반하

[†]E-Mail : yytae@kigam.re.kr

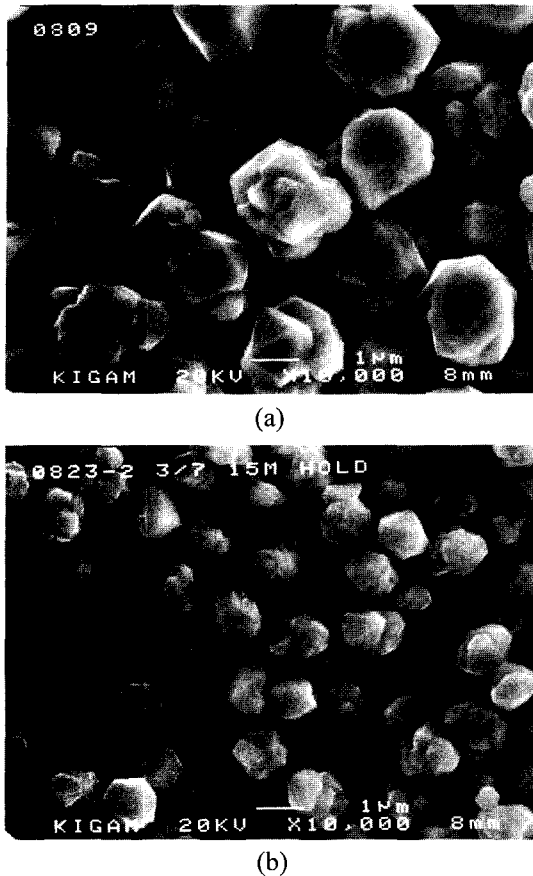


Fig. 1. SEM photographs of Ag non-coated Cu powders with different size. (a) 2.0 μm (b) 1.0 μm .

면서 착염 형성제인 NH_4OH 4.7 M을 첨가하고 30분간 방치하였다. 이 용액에 환원제인 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 3.2 M을 첨가한 후, 환원반응을 위해 2.5°C/min의 승온율로 80°C로 가열하여 2시간 동안 유지하였다. CuSO_4 수용액의 가열을 위해서는 맨틀을 사용하였고, 가열시 수증기의 증발을 방지하기 위하여 반응기 위에 응축기를 설치하였다. CuSO_4 수용액의 균일 환원반응을 유도하기 위하여 교반기를 이용하여 반응용액을 200 rpm으로 교반하였다. 이 실험에서 평균입경이 2 μm 인 Cu 미립자를 얻을 수 있었다. 또한, 입경 감소에 따른 Ag 피복 Cu 미립자의 색도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, CuSO_4 의 농도를 0.32 M로 조절하여 평균입경이 1 μm 인 Cu 미립자를 합성하였다. 이들 Cu 미립자의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Ag 피복 실험에 있어서 피복 물질인 Cu 미립자의 균일성을 확보하기 위하여, 회분식 반응기에서 한번에 100 g의 Cu 미립자를 제조하였고, 이것을 Ag 피복 실험에 사용하였다. 얻어진 Cu 미립자는 여과하여 초순수로 3회 세척하였고 최종적으로 수분의 제거를 위하여 에탄올로 1회 세척한 후 진공 건조하였다. 건조된 시료는 질소가스를 충전하여 시료 병에 보관하였다.

2.2. Ag 피복

Ag의 피복을 위한 피복제로는 AgNO_3 (Junsei Chemical

Co., 99.8%) 수용액이 사용되었다. 먼저, 증류수에 일정량의 AgNO_3 를 용해한 후, NH_4OH 로 첨가하여 착화합물을 조제하였다(이 용액을 A 용액이라고 한다). AgNO_3 및 NH_4OH 는 1:3.5의 몰비로 첨가하였다. 한편, Ag의 환원제로는 hydrazine($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co., 80%)이 사용되었다. 환원제인 hydrazine 수용액 중에는 Ag 피복의 촉진제로 소정량의 NH_4OH 가 첨가되었다(이 용액을 B 용액이라고 한다). 위에서 제조된 Cu 미립자 3 g을 환원제인 B 용액 100 ml에 분산시키고, A 용액 50 ml를 peristaltic pump에 의해 정량적으로 투입하여 Cu 미립자의 피복을 수행하였다. 이 때 Ag의 균일 피복을 위하여 Cu 미립자의 현탁 용액은 400 rpm의 속도로 교반되었다. Ag의 피복실험은 Cu 미립자의 중량에 대하여 5 wt%에서 50 wt%까지 변화시켜 피복하였다. 피복 시 B 용액의 조성이 Ag 피복 상태에 미치는 영향을 조사하기 위하여, B 용액의 각 성분의 농도를 변수로 하여 실험을 수행하였다.

2.3. 시료의 평가

얻어진 Cu 미립자는 SEM(Jeol Co., JSM 5410)을 이용하여 피복 상태를 관찰하였고, SEM 사진으로부터 평균입경을 구하였다. Ag 피복에 따른 Cu 미립자의 광학적 특성은 색도 변화로 평가하였고, 색도 측정에는 색차계(TOKYO DENSHOKU Co., C-5220)가 이용되었다. Ag 피복 Cu 미립자의 색도는 색차계로부터 얻어지는 백색도와 Δa^* 값, Δb^* 값으로 평가되었다. Δa^* 값과 Δb^* 값은 chromatic index이며, Δa^* 값과 Δb^* 값은 표준시료와 측정시료의 색도 차이를 나타낸다. 표준시료로는 백색판을 사용하였다. 여기에서 Δa^* 값이 양의 방향으로 가면 적색을 나타내고 음의 방향으로 가면 녹색을 나타낸다. 또한 Δb^* 값이 양의 방향으로 가면 황색을 나타내고 음의 방향으로 가면 청색을 나타낸다.¹⁰⁾ 겉보기 밀도인 tap density는 10 ml의 메스실린더에 미립자를 채우고, 고무판 위 15 cm 높이에서 100회 낙하시켜 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ag 피복량 효과

Fig. 1의 (a)에 나타낸 평균입경이 2 μm 인 Cu 미립자를 이용하여 Ag 피복량 변화 실험을 수행하였다. Ag의 피복량은 A 용액의 질산은 농도로 조절하였고, Cu 중량은 5 wt%(AgNO_3 , 0.028 M)에서 50 wt%(AgNO_3 , 0.28 M)까지 변화시켰다. AgNO_3 의 환원반응을 위해서 0.48 M의 hydrazine과 0.04 M의 NH_4OH 를 증류수에 혼합하여 B 용액을 조제하였다. Fig. 2는 Ag의 피복량 변화에 따른 Ag 피복 Cu 미립자의 SEM 사진을 보이고 있다. 피복 전 상태인 Fig. 1(a)의 Cu 미립자는 결정의 모서리가 뚜렷하고 평활한 표면 상태를 갖고 있는 미립자이었다. Fig. 2에서 5 wt%의 Ag를 피복한 (a)의 Cu 미립자는 피복량이 너무 작아 SEM으로는 Ag의 피복 상

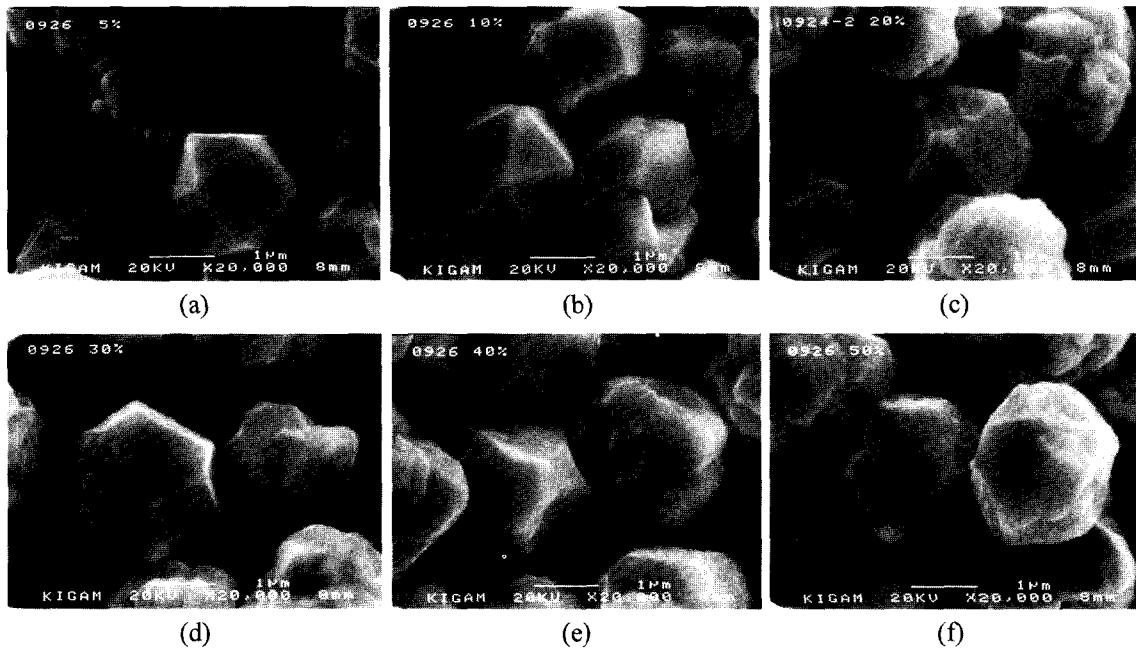


Fig. 2. SEM photographs of Ag-coated Cu powders according to Ag coating amount. (×20,000). (a) 5 wt% (b) 10 wt% (c) 20 wt% (d) 30 wt% (e) 40 wt% (f) 50 wt%.

태를 확인하기 어려웠다. 피복량이 10 wt%인 (b)의 미립자에서는 얼룩 같은 작은 반점이 나타나기 시작하였고, 피복량이 20 wt%에서는 평활했던 Cu 미립자의 표면에 요철이 뚜렷이 나타나기 시작하였으며 Cu 결정의 모서리가 둥글게 변화되었다. 피복량이 30 wt%에 이르면 상당히 두꺼운 층의 Ag가 피복 되어 있음을 확인할 수 있으며, 피복량의 증가에 따라 Cu 미립자는 구형화가 진행되어 가는 것을 확인할 수 있었다.

Ag의 피복량이 5 wt%만 되어도 Cu 미립자의 색상이 크게 달라지는 것을 육안으로는 확인할 수 있었으며, 피복량이 40 wt%를 넘게 되면 Cu의 고유 색상인 붉은 색은 거의 사라졌다. 이러한 피복량의 변화에 따른 색상 변화를 정량화하기 위하여 색차계에 의해 색도 변화를 관찰하였고, 그 결과를 평균입경이 동일한 Ag 미립자와 비교하였다. Fig. 3은 Ag의 피복량에 따른 백색도의 변화를 측정된 결과로, Ag의 피복량에 따라 직선적으로 백색도가 증가하였다. Ag를 피복하지 않은 Cu 미립자의 백색도는 42.8을 나타내었다. 5 wt%의 Ag를 피복함으로써 백색도는 52.2까지 큰 폭으로 상승하였다. 상승폭을 보면 5 wt%의 피복에 의해 백색도는 10 정도 증가하였고, 30 wt%의 피복에 의하여 다시 백색도는 10 정도 증가하여 61.3을 나타내었고, 50 wt%의 피복으로 백색도는 71.12까지 상승하였다. 평균입경이 2 μm인 순수한 Ag의 경우 백색도는 65~70을 나타내었다. 백색도의 측정 결과로부터 Ag의 피복량이 40 wt% 정도에서 순수한 Ag의 백색도에 도달한다는 사실을 알 수 있다.

물체의 색도는 백색도만으로 평가하는 것은 부정확하며, Δa*값과 Δb*값의 측정이 필요하다. Fig. 3의 (b)는 Δa*값과 Δb*값의 측정 결과이고, 그림에서 Δa*값은 클수

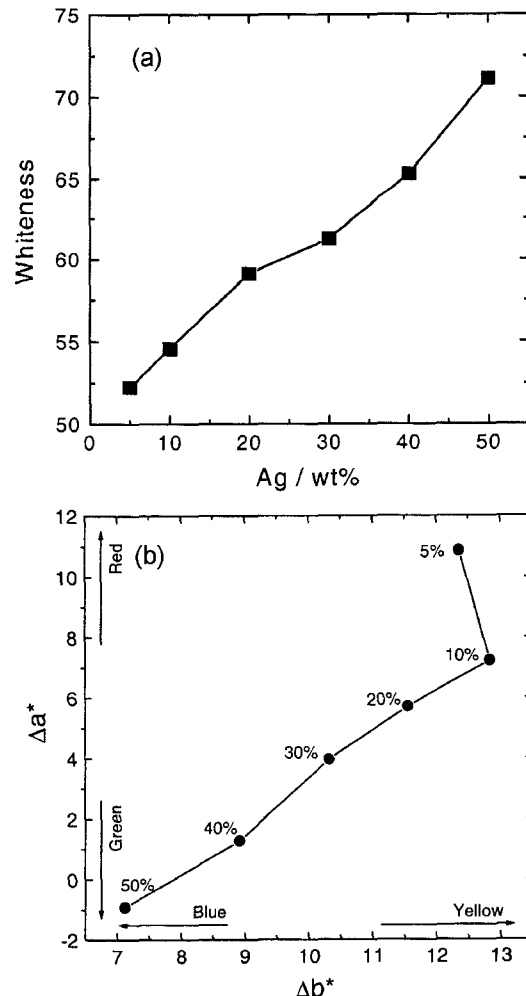


Fig. 3. Whiteness (a) and color (b) changes of Ag-coated Cu powders according to Ag coating amount.

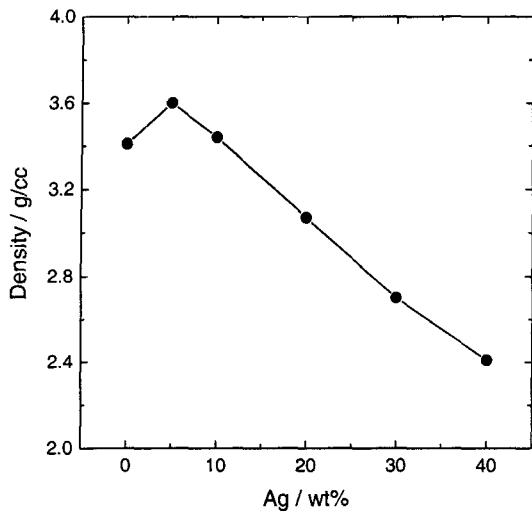


Fig. 4. Tap density change of Ag-coated Cu powders according to Ag coating amount.

록 적색에 가까워지고, Δb^* 값은 작을수록 청색에 가까워짐을 나타내고 있다. 5wt%의 Ag 피복 Cu 미립자의 Δa^* 값과 Δb^* 값은 각각 10.9와 12.36으로, 무피복 Cu 미립자의 Δa^* 값(21.6)과 Δb^* 값(18.5)과 비교하여 보면 Δa^* 값의 차는 10.7이었고 Δb^* 값의 차는 6.14로 큰 차이를 보이고 있으며, 특히 Δb^* 값 보다는 Δa^* 값이 더 큰 차이를 나타내어, Ag 피복에 의하여 Cu의 고유 색상인 적색에서 멀어지고 있음을 알 수 있다. SEM의 관찰에서는 5 wt%의 Ag를 피복한 효과가 관찰되지 않았지만, 이처럼 색도 측정에서는 뚜렷한 색상 변화가 관찰되었다. Ag의 피복량이 10 wt% 이상의 범위에서는 피복량의 증가에 따라 Δa^* 값과 Δb^* 값은 모두 감소하는 경향을 나타내었고, 특히 Δa^* 값의 감소폭이 더 크게 나타났다. 평균입경이 2 μm 인 순수한 Ag의 Δa^* 값과 Δb^* 값은 각각 -2.0과 8.96으로, 이 값에 가장 근접된 피복 미립자는 역시 피복량이 많은 50 wt% Ag 피복 미립자이었다.

Fig. 4는 Ag 피복량에 따른 tap density를 측정된 결과이다. Ag를 피복하지 않은 Cu 미립자의 tap density는 3.41 g/cc이었다. Tap density는 5 wt%의 Ag 피복에 의해 약간 증가하여 3.6 g/cc를 나타내지만, 피복량이 더 증가하게 되면 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. Cu 미립자의 tap density가 5 wt%의 Ag 피복으로 약간 증가하는 것은 Ag가 Cu 미립자의 표면에 존재하는 합물 부위에 우선적으로 피복되기 때문으로 생각된다. 10 wt% 이상의 피복에서 tap density가 작아지는 것은 Ag 피복에 의하여 Cu의 표면이 더욱 거칠어지고 또한, 피복 중 일부의 Cu 미립자가 서로 응집하기 때문으로 생각된다.

3.2. 질산은 용액(A 용액)의 투입속도 효과

Cu 미립자의 표면에 Ag를 피복하기 위하여 질산은 용액(A 용액)을 첨가하는데, 이 A 용액의 투입속도에 따른 Ag의 피복 상태를 조사하였다. Fig. 5는 Ag의 피복량이 20 wt%인 조건에서 A 용액 50 ml를 5분(10 ml/min)

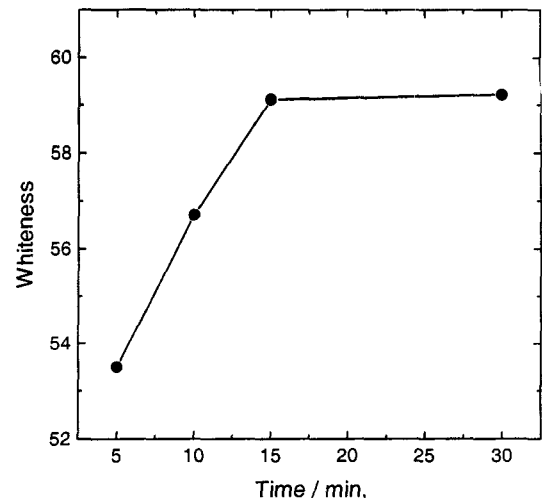


Fig. 5. Whiteness change of Ag-coated Cu powders according to the inserting time of AgNO_3 solution.

에서 30분(1.7 ml/min)까지 변화시켜 투입하여 얻은 Ag 피복 Cu 미립자의 백색도를 나타낸다. Cu 미립자의 백색도는 A 용액의 투입 속도가 늦을수록 증가하였으나, 15분 이상에서는 일정한 값을 유지하였다. 이 결과로부터 Cu 미립자의 표면에 Ag의 핵생성 속도가 너무 빠르게 진행되면 평활한 Ag 피복층을 얻을 수 없으며, 양호한 Ag 피복층을 얻기 위한 A 용액의 임계 투입속도가 존재함을 확인할 수 있었다.

3.3. NH_4OH 의 첨가량 효과

Cu 미립자의 표면 Ag의 피복을 촉진하기 위하여 첨가되는 NH_4OH 의 첨가량이 Ag의 피복에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 미립자는 평균입경이 2 μm 인 Cu 미립자를 이용하였고, Ag의 피복량은 20 wt%로 고정하였다. 환원제인 B 용액 중의 hydrazine 농도는 0.48 M로 하였고, NH_4OH 의 농도는 0 M에서 0.16 M까지 변화시켰다. Fig. 6은 NH_4OH 의 첨가량에 따른 Ag 피복 미립자의 백색도와 Δa^* , Δb^* 값을 측정된 결과이다. Fig. 6의 (a)에서 NH_4OH 의 첨가하지 않고 Ag를 피복한 경우, 백색도는 51.7로 매우 낮은 값을 보였다. 그러나 0.016 M 정도의 소량 첨가에 의해 Cu 미립자의 백색도는 크게 상승되었다. 일단 상승된 백색도는 NH_4OH 의 첨가량이 0.08 M까지 큰 변화 없이 유지되다가 0.12 M 이상에서 다시 증가하기 시작하였다. NH_4OH 의 첨가량이 0.16 M에서 백색도는 63.5를 나타내었고, 순수한 Ag 미립자의 백색도에 근접하였다.

Fig. 6의 (b)는 위의 동일 시료에 대하여 Δa^* , Δb^* 값을 측정된 결과이다. Ag 피복 Cu 미립자의 Δa^* , Δb^* 값은 가능하면 순수한 Ag 미립자의 Δa^* , Δb^* 값에 수렴하는 것이 바람직하다. 순수한 Ag의 Δa^* , Δb^* 값이 각각 -2.0과 8.96인 것을 감안할 때, NH_4OH 의 첨가량이 많을수록 Ag 피복 Cu 미립자의 Δa^* , Δb^* 값도 순수한 Ag 미립자의 Δa^* , Δb^* 값에 수렴하는 경향을 보이고 있다. NH_4OH 가 0.16 M 첨가되었을 때 Ag 피복 Cu 미립자의 Δa^* , Δb^* 값은 각각

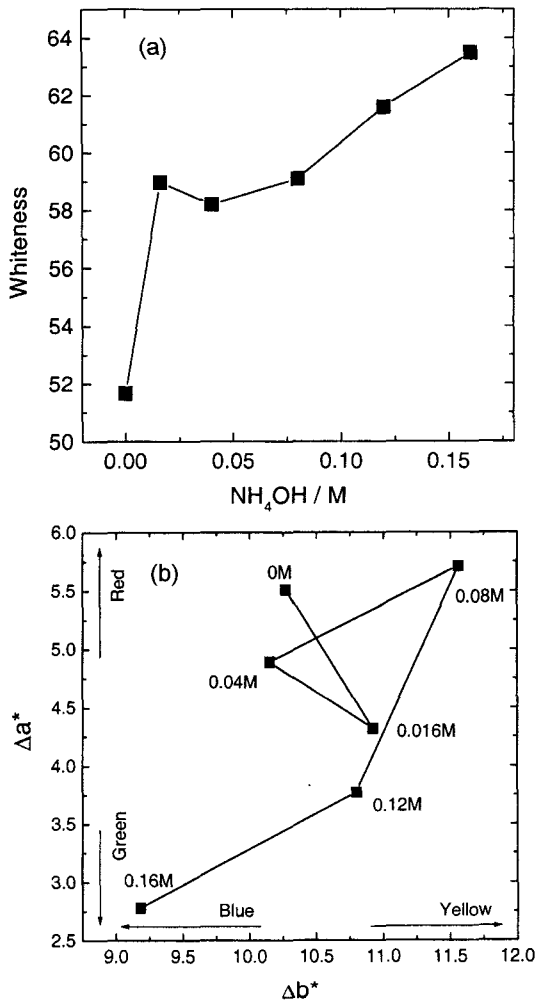


Fig. 6. Whiteness (a) and color (b) changes of Ag-coated Cu powders according to the amount of NH₄OH.

2.78과 9.2로, 백색도를 포함하여 고려해 본다면, 이값은 3.1항에서 30 wt%의 Ag를 피복한 것보다도 더 순수한 Ag 미립자의 Δa*, Δb*값에 가까운 값을 나타내고 있는 것이다. 이상의 실험결과로부터, B 용액 중 0.08 M의 NH₄OH의 첨가는 Cu 미립자의 Ag 피복에 크게 기여하였지만, 보다 우수한 Ag의 피복층을 얻기 위해서는 NH₄OH의 첨가량을 증가시키는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

3.4. 환원제의 첨가량 효과

Fig. 7은 환원제로 투입되는 hydrazine의 첨가량이 Ag의 피복에 미치는 영향을 조사하기 위하여, hydrazine의 첨가량에 따른 Ag 피복 Cu 미립자의 백색도와 Δa*, Δb*값을 측정된 결과이다. 3.3 항에서 마찬가지로 Ag의 피복량은 20 wt%로 하였고, B 용액 중 hydrazine의 첨가량은 0M에서 1.42 M까지 변화시켰다. Fig. 7의 (a) 그림에서, hydrazine이 0M에서는 B 용액에 hydrazine을 첨가하지 않은 상태에서 Cu 미립자를 투입하고 A 용액을 첨가하여 얻은 Cu 미립자에 대한 백색도를 나타내고 있으며, 백색도는 30 정도로 측정되었다. 이것은 Cu 미립자의 표면에 Ag의 피복이 전혀 이루어지지 않았음을 의미하는 것이고, 육안으

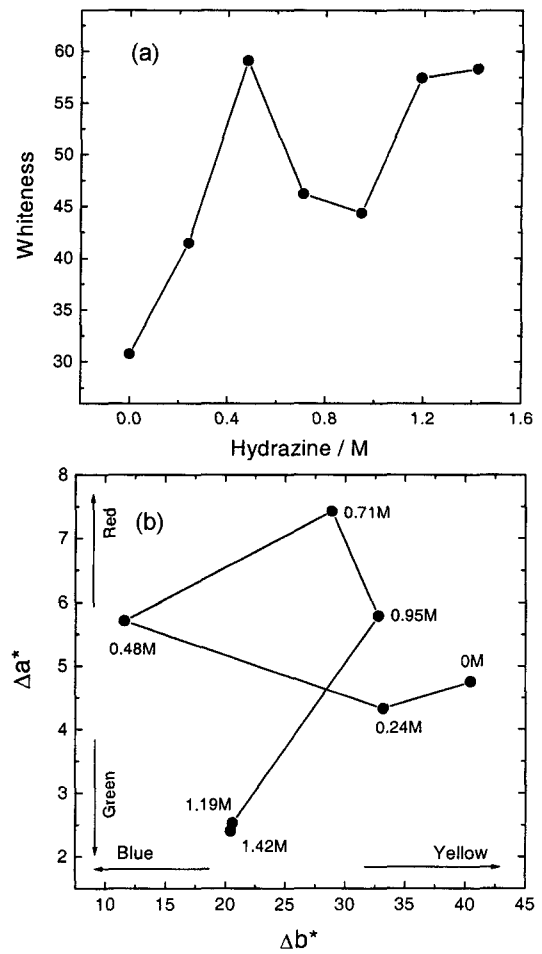


Fig. 7. Whiteness (a) and color (b) changes of Ag-coated Cu powders according to the amount of hydrazine.

로 확인한 Cu 미립자의 색상은 검정색에 가까운 색을 띄었다. 피복 처리 전 Cu 미립자의 백색도 보다도 낮아지는 것은 Cu 미립자 표면에 환원되지 못한 [Ag(NH₃)₂]NO₃와 같은 착염이 흡착되기 때문으로 생각된다. Hydrazine의 첨가에 의해 백색도는 상승하였고, 0.48 M의 hydrazine를 첨가하였을 때 백색도는 1차 최대값을 보였다. 0.71 M 이상 첨가되면 백색도는 저하하였고 1.19 M 이상의 첨가로 다시 백색도는 회복하는 경향을 보였다.

Fig. 7의 (b)는 위와 동일 시료에 대하여 Δa*, Δb*값을 측정된 결과이다. 백색도가 1차 최대값을 보이는 hydrazine 0.48 M에서의 시료는 Δa*, Δb*값이 각각 5.71과 11.56을 나타내었고, 2차 최대값을 보이는 hydrazine 1.42 M에서의 시료는 Δa*, Δb*값이 각각 2.4과 20.5를 나타내었다. 순수한 Ag의 Δa*값(-2.0) 및 Δb*값(8.96)과 비교하면, Δb*값에 있어서 큰 차이를 보이는 hydrazine 1.42 M 첨가 시료보다는 0.48 M 첨가한 시료의 Ag 피복상태가 더 양호하다는 것을 알 수 있다. 결과적으로, hydrazine의 첨가량이 0.48 M과 1.42 M에서 같은 백색도를 나타낸다 할지라도, 피복상태에 있어서는 0.48 M의 hydrazine을 첨가하여 얻은 Ag 피복 Cu 미립자가 더 우수한 Ag 피복층을 갖고 있음을 알 수 있으며, 과량의

환원제 첨가는 Ag의 핵생성 및 성장 속도를 촉진하여 균일한 피복층 형성에 지장을 초래한다고 할 수 있다.

3.5. Cu 미립자의 입경 효과

동일 피복 조건에서 Cu 미립자의 입경이 Ag 피복 상태에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 3.4 항에서 사용한 Cu 미립자의 평균입경 보다 1/2 작은 $1\mu\text{m}$ 의 Cu 미립자에 Ag 피복을 실시하였다. 피복 처리는 Ag 피복량이 20 wt%인 조건(AgNO₃ 0.12 M, NH₄OH 0.04 M, hydrazine 0.48 M)에서 수행하였다. Fig. 8은 평균입경 $1\mu\text{m}$ 인 Cu 미립자와 3.1항에서 사용한 평균입경 $2\mu\text{m}$ 의 Cu 미립자에 대하여 Ag 피복 후 백색도를 비교한 결과이다. Ag 피복량에 따른 백색도의 증가 경향은 거의 동일하지만, Cu 미립자의 평균입경이 $2\mu\text{m}$ 인 Cu 미립자와 비교하여, 동일 피복 조건에서 낮은 백색도를 나타내었다. 이것은 Cu 미립자의 평균입경이 작아지면서 비표면적이 커지기 때문이다. Table 1에 구형 입자의 크기 변화에 따른 비표면적 변화를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 구형 미립자의 입경과 비표면적은 역비례의 관계에 있다. 본 실험에서 사용한 Cu 미립자의 입경은 3.1항에서 사용한 Cu 미립자와 비교하여 약 2배 작기 때문에, 피복해야할 면적은 2배 증가되었다고 할 수 있다. 따라서 이론 상 $2\mu\text{m}$ 의 Cu 미립자와 동일한 백색도를 나타내게 하기 위해서는 2배의 피복량이 필요하다. 또한 비

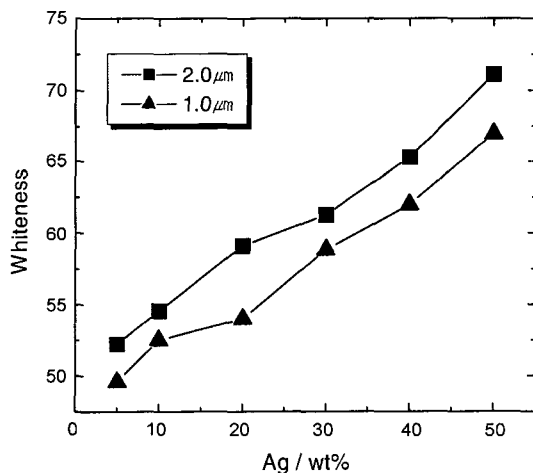


Fig. 8. Whiteness change of Ag-coated Cu powder with $1.0\mu\text{m}$ of average particle size according to Ag coating amount.

Table 1. Change of surface area according to particle size

Particle size	Surface area (m ² /g)	Times of surface area compared with that of $50\mu\text{m}$ particle
$50\mu\text{m}$	0.12	1 time
$10\mu\text{m}$	0.6	5 times
$5\mu\text{m}$	1.2	10 times
$1\mu\text{m}$	6.0	50 times
$0.5\mu\text{m}$	12.0	100 times

표면적은 미립자의 표면상태와 밀접한 관계가 있으므로, 만일 Cu 미립자의 입경의 감소와 함께 표면이 거칠어진다면 백색도의 감소 폭은 더욱 커지게 된다. 이와같이 Ag 피복에 있어서 Cu 미립자의 입경은 백색도에 매우 민감하게 작용하므로, 입경에 관계없이 동일한 백색도를 얻기 위해서는 Cu 미립자의 입경 및 표면상태에 따라 Ag의 피복량을 달리 적용해야한다.

4. 결 론

평균입경이 $2\mu\text{m}$ 인 Cu 미립자에 무전해 도금법의 일종인 피복제 적하법에 의해서 Ag를 피복하였다. 5 wt%의 Ag 피복에 의해 Cu 미립자의 백색도가 10 정도 상승하였고, Δa^* 값과 Δb^* 값은 크게 감소하여 Ag의 피복에 의한 Cu 미립자의 색도 변화를 관찰할 수 있었고, Ag의 피복량이 50 wt%일 때 순수한 Ag 미립자의 백색도와 Δa^* , Δb^* 값에 가장 가까운 값을 나타내었다. Ag 피복량이 증가함에 따라 Cu 미립자의 구형화가 SEM에 의해 관찰되었다. Ag 피복 Cu 미립자의 겉보기 비중은 Ag의 5 wt% 피복으로 상승되었으나 10 wt%의 피복 조건에서는 피복 중 미립자의 응집 현상에 의하여 감소하였다.

환원용액 중 NH₄OH는 0.08 M 정도의 소량 첨가로도 백색도의 향상에 크게 기여함을 알 수 있었고, 0.16 M에서 순수한 Ag의 백색도를 나타내는 Ag 피복 Cu 미립자를 얻었다. 환원용액에 과량의 hydrazine 첨가는 균일한 Ag 피복층 형성에 악영향을 미쳤고, 본 실험에서는 0.48 M이 가장 적절하였다. 피복 물질인 Cu의 미립자의 입경은 백색도 변화에 민감하게 작용하였고, 입경에 관계없이 동일한 백색도를 얻기 위해서는 Cu 미립자의 입경 및 표면상태에 따라 Ag의 피복량을 달리 적용해야함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. J. Corvet, S. Akimoto and H. Imaizumi, 電子材料, No. 5, 92 (1986).
2. T. Iida, 電子材料, No. 5, 45 (1996).
3. C. D. Sanguesa, R. H. Urbina and M. Figlarz, J. Solid State Chem., **100**, 272 (1992).
4. J. Satou, A. Yokoyama and Y. Hayashi, 電子材料, No. 10, 45 (1994).
5. S. Nakata, 電子材料, No. 9, 22 (1996).
6. M. Hirota, Y. Kuriyama, M. Suzuki and T. Oshima, 粉碎, **37**, 22 (1993).
7. K. Hirai, H. Wada, A. Sasaki, H. Kaga, J. Kikuchi, S. Yamana and H. Kuwajima, U. S. Patent 5,840,432 (1998).
8. C. I. Courdurvelis and G. Sutcliffe, Plating, **67**, 71 (1980).
9. H. Nakamura, Y. Chen, K. Kimura, H. Takeyama and H. Hirose, J. Ceramic Society of Japan, **105**(11), 1037 (1997).
10. F. W. Billmeyer and M. Saltzman, Principles of Color Technology, 2nd ed., pp. 103, A Willey-Interscience Publication, New York · Toronto (1981).