

## PdCl<sub>2</sub> 첨가 폴리올공정을 이용한 판상 은 분말 제조 및 특성†

辛基雄\*\*\* · †安鍾寬\* · 金東鎭\* · 趙星昱\* · 安在禹\*\*

\*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部, \*\*大眞大學校 新素材工學科

### Preparation and Characteristic of Size Controlled Platy Silver by Polyol Process with PdCl<sub>2</sub>†

Gi-Wung Shin\*\*\*, †Jong-Gwan Ahn\*, Dong-Jin Kim\*, Sung-Wook Cho\* and Jea-Woo Ahn\*\*

\*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

\*\*Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

#### 요 약

PdCl<sub>2</sub>가 함유된 폴리올공정을 이용하여 다양한 입도와 두께를 가진 판상 은 분말을 제조하였고 그 특성을 분석하였다. 판상 은 제조시 반응시간, NH<sub>4</sub>OH, PVP 및 PdCl<sub>2</sub>의 농도를 변화시킴으로써 각각의 조건 변화에 따른 영향을 조사하였다. 또한 제조된 판상 은 분말의 특성을 SEM, HR-TEM, XRD, PSA 및 Image analyzer를 통하여 분석하였다. 본 연구를 통하여 반응시간 120분의 조건에서 평균 크기 약 5.5 μm 및 0.2 μm 두께의 판상 은 분말을 제조하였다. 반응조건 중NH<sub>4</sub>OH 및 PdCl<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 분말의 크기가 증가하였다. 또한 PVP 농도가 증가함에 따라 판상 은 분말의 두께는 감소하였다.

주제어 : 폴리올, 판상 은, 화학 환원법, 형상, PdCl<sub>2</sub>

#### Abstract

Platy silver powders with varied size and thickness were prepared by polyol process with PdCl<sub>2</sub> in ethylene glycol and characterized its properties and investigated the effects of reaction time, NH<sub>4</sub>OH, PVP(poly-vinylpyrrolidone) and PdCl<sub>2</sub>. The characteristics of the products were verified by scanning electron microscopy(SEM), high resolution transmitted electron microscopy(HR-TEM), X-ray diffraction(XRD) and particle size analyzer(PSA) and image analyzer. Platy silver powder was prepared about 5.5 μm of size and 0.2 μm at 120minute. It was found that the size of powders increased by the increasing of NH<sub>4</sub>OH and PdCl<sub>2</sub> concentrations, and the thickness of powders was decreased by increasing of PVP concentration.

Key words : Polyol, platy silver, chemical reduction, morphology, PdCl<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

전자부품의 후막공정<sup>1)</sup>에 사용되는 도전성 페이스트 중 Ag 페이스트는 화학적으로 안정하고, 전도성이 우수하여 전자부품의 후막공정에서 접착제 또는 코팅제로 사용되고 있다. 페이스트의 도전성, 코팅층의 접착력 등은 원재료인 Ag 분말의 형상에 영향을 크게 받기 때문

에 우수한 페이스트를 제조하기 위해서는 금속 분말의 형상을 제어할 수 있는 기술이 필요하다. Ag 페이스트의 초기에는 구상의 Ag 분말이 주로 사용되었으나 최근에는 접촉면적이 넓어 전도도가 향상된 판상 Ag 분말의 사용이 증가하고 있다.<sup>2,3)</sup>

도전성 페이스트의 전기전도성은 금속입자간의 접촉면에 의존한다. 일반적으로 구형분말로 제조된 페이스트의 도전성은 입자사이의 점 접촉에 의존하는 반면에 판상 분말은 면 접촉 또는 선 접촉에 의해 전기전도성을 가지므로 전도도가 구형분말에 비해 우수하다. 그러

† 2010년 8월 17일 접수, 2010년 9월 14일 1차수정

2010년 10월 6일 수리

\*E-mail: dran@kigam.re.kr

므로 판상 은 분말은 구형분말보다 전자부품의 전도성을 향상시키고 동시에 코팅층의 두께를 줄일 수 있어 부품의 소형화에 이점이 있다.<sup>3)</sup>

전자소재용 Ag 분말의 제조공정으로는 화학환원법과 기계적공정이 있으며, 제조방법에 따라 분말의 밀도, 표면조도, 평균입도, 형상 그리고 입도분포 등이 달라진다. 이중 액상환원법 및 폴리올법과 같은 화학환원법은 액체 중에서 환원제를 이용하여 금속이온을 환원시켜 제조하므로 제조공정상에서 발생하는 불순물의 혼입이 없어 고순도의 분말을 제조할 수 있고, 균일한 분말을 생산할 수 있는 장점이 있다.<sup>3,4)</sup>

폴리올법은 금속이온을 환원하는 공정에서 에틸렌글리콜과 같은 유기상 액체용매를 사용하여 금속분말을 제조하는 공정이다.<sup>5)</sup> 폴리올법은 반응속도를 제어하는 조건하에서 균질용액으로부터 석출반응에 의하여 미립 금속 분말이 제조되기 때문에 입자의 형상(구상, 침상, 편상)을 제어하기 용이한 미세 금속분말 제조 방법이다. 따라서 폴리올 공정은 제어된 형상을 갖는 단분산 미립 금속분말을 제조하는데 적합하다.<sup>6,7)</sup>

금속분말 액상환원시 백금족 촉매제는 은 입자의 핵 생성사이트를 제공하고, 은의 성장을 일정방향으로 성장시키는 역할을 한다고 보고되어 있다.<sup>9)</sup>

본 연구에서는 폴리올법을 사용하여 판상 은 분말을 제조시, 반응시간, NH<sub>4</sub>OH, PVP 및 PdCl<sub>2</sub>의 첨가조건에 따라 판상 은 분말 제조에 미치는 영향을 조사하고, 이때 제조된 판상 은 분말의 특성을 SEM, HR-TEM, XRD 및 PSA를 통하여 분석하였다. 각 조건들에 따라 판상 은의 입도제어를 조절하여 제조할 수 있어 전자부품의 제조공정 중 사용되는 기초 원소재인 은 분말의 전자소재의 응용가능성을 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

판상 은 분말 제조에 사용된 시약은 AgNO<sub>3</sub>(Heesung Metals, Korea), Ethylene glycol(JUNSEI, Japan), PVP (poly-vinylpyrrolidone) k-30((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>, JUNSEI, Japan), PdCl<sub>2</sub>(KOJIMA, Japan), NH<sub>4</sub>OH(DC chemical, Korea), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(DC chemical, Korea)이다. 실험은 Ethylene glycol에 AgNO<sub>3</sub>를 첨가한 후 교반하여 완전히 용해시킨다. AgNO<sub>3</sub>가 용해되면, NH<sub>4</sub>OH, PVP 및 PdCl<sub>2</sub> 순서로 첨가하여 용해시킨 후, 환원제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 반응시켰다. 실험조건으로 반응시간, NH<sub>4</sub>OH 농도, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도, PVP 및 PdCl<sub>2</sub> 첨가량 등을 변화하여 수행하였다.

실험은 실온에서 120분간 유지하였으며, 반응이 종료된 후 생성된 판상 은 분말은 고액분리 후 증류수, 알코올로 3회 이상 세척한 다음, 60°C 오븐에서 8시간 이상 건조하였다. 제조된 분말의 형상과 크기는 SEM(JEOL JSM 6400)으로 관찰하였으며, 결정면은 TEM(JEOL JEM-2100F HR), 결정상은 XRD(Philips MPD RU-200) 그리고 입도분포는 PSA(Mastersizer 2000)를 사용하여 분석하였다. 판상 은의 두께는 판상 은 SEM 사진으로부터 두께 부분을 Image analyzer(Focus ver. 1.02)으로 분석하여 길이를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

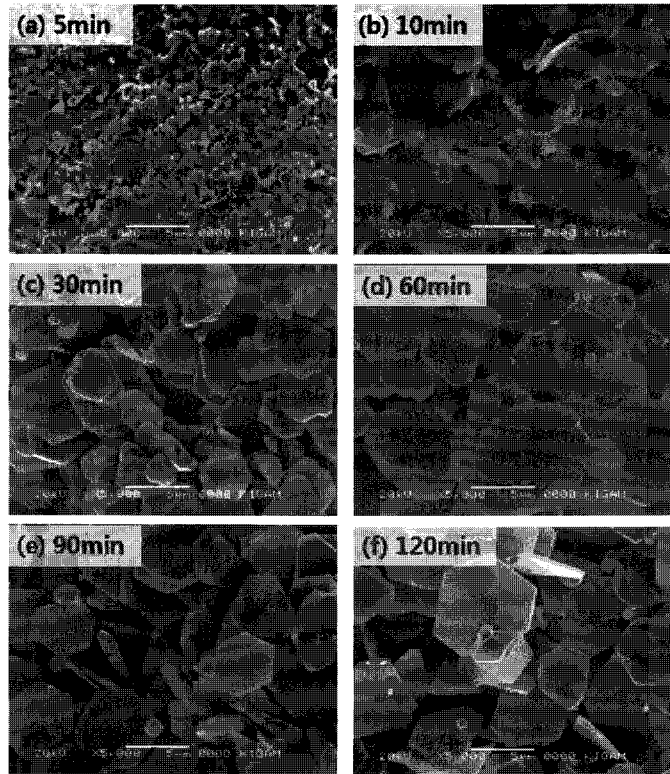
### 3.1. 반응시간에 대한 영향

판상 은 제조 시 반응시간에 대한 영향을 알아보기 위해 반응시간을 5, 10, 30, 60, 90, 120분으로 변화시켜 실험하였다. 이때 실험조건은 AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, NH<sub>4</sub>OH 0.175 M, PVP 0.424 g, PdCl<sub>2</sub> 5 × 10<sup>-5</sup> M 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M 이었다.

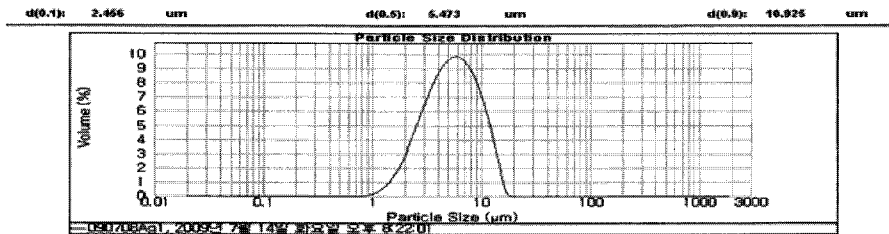
Fig. 1은 반응시간에 대한 판상 은 분말의 형상을 나타낸 그림이다. Fig. 1 (a)의 반응시간 5분에서는 입자 크기와 모양이 불규칙적인 약 1 μm 이하의 응집된 은 입자가 생성되었다. Fig. 1 (b) 반응시간 10분 이후에는 전형적인 판상 은의 형상이 나타나기 시작하는 것을 볼 수 있다. 판상 입자는 육각형의 판상 입자 형태를 띠고 있으며, 입자의 크기는 약 2~3 μm, 두께는 약 0.1 μm의 분말이 생성되었다. Fig. 1 (c) 반응시간 30분에서는 입자의 크기가 약 3~4 μm, 두께 약 0.2 μm로 판상 분말이 형성되었으며, 반응시간 60분, 90분, 120분으로 진행될수록 판상은 분말의 크기 및 두께가 증가하였다. 결과적으로 반응시간 120분에서 판상 은 분말의 크기는 약 5.5 μm, 두께는 0.2~0.3 μm의 판상 은 분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 반응시간 120분의 판상 은 분말을 PSA로 분석하여 나타낸 그림이다. PSA 분석결과, 판상 은 분말의 입자의 크기 분포는 약 1~11 μm의 입자 분포를 가지며 평균 5.473 μm의 크기를 가진 분말임을 확인하였다. 반응시간 120분 후의 결과(Fig. 1 (f))와 Fig. 2의 PSA 결과를 비교하여 보면, 판상은 분말의 크기 차이가 거의 없어 생성된 판상 은 분말이 응집이 심하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 반응시간 변화에 따라 제조된 판상 은 분말의 결정상을 XRD로 나타내었다. 반응시간 10분의 시



**Fig. 1.** SEM images of silver powders on the variation of reaction time.  
 ( $\text{AgNO}_3$  0.025 M,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.175 M, PVP 0.424 g,  $\text{PdCl}_2$   $5 \times 10^{-5}$  M,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.125 M)  
 (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 90 min, (f) 120 min



**Fig. 2.** PSA result of silver powder obtained at 120 min.

료는 기본적인 은 분말과 같은 결정 방향을 나타내었으나, 30, 60, 90, 120 분의 반응시간이 증가함에 따라 약  $38^\circ$  부근의 peak가 주로 증가하였다. 여기서  $38^\circ$ 의 peak는 FCC 결정의 (111) 면을 나타낸 것으로서 반응 시간에 따라 생성된 판상은 분말은 (111)면으로 결정이 성장함을 알 수 있다.

Fig. 4는 판상 은 분말을 HR-TEM 사진으로 나타낸 그림이다. 이때 사용된 분말은 TEM사진 분석을 위하여 PVP 양을 증가시켜, TEM 분석이 가능하도록 판상은

분말의 두께를 감소시켜 제조한 판상은 분말이다(3.3. 참조). Fig. 4 (a)의 왼쪽 그림은 판상 은의 TEM 분석 확대 사진이며 중앙부분을 분석한 모습을 보여주고 있다. (a)의 오른쪽 그림은 TEM 결과이다. TEM 분석 결과, 판상 은 분말은 원자간 간격이 약 0.231 nm를 가지며, 이는 FCC 결정의 (111) 면으로 성장하였음을 알 수 있었다.<sup>8)</sup> Fig. 4 (b)는 판상 은 분말의 모서리를 분석한 것으로 판상 은 모서리 또한 원자간 간격이 약 0.232 nm로 판상 은 분말의 중앙에서 성장하는 결정이

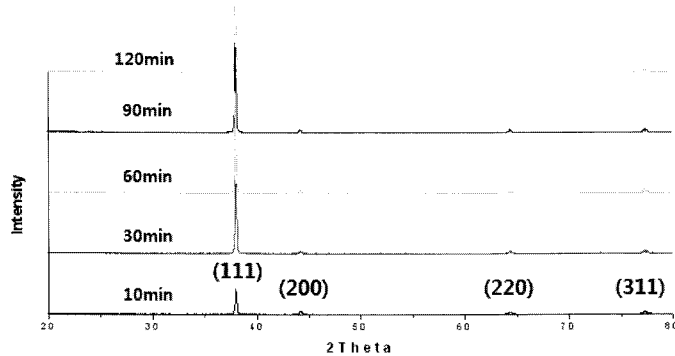


Fig. 3. XRD patterns of silver powders on the variation of reaction time.  
(AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, NH<sub>4</sub>OH 0.175 M, PVP 0.424 g, PdCl<sub>2</sub>  $5 \times 10^{-5}$  M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M)

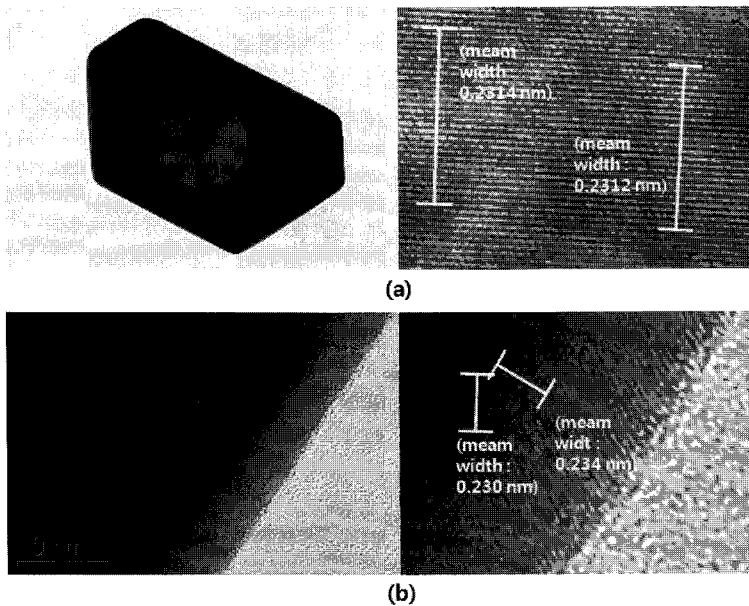


Fig. 4. HR-TEM images of obtained silver powder on center and edge.

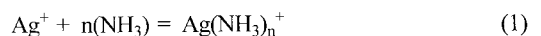
모서리 부분까지 성장하였음을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 3의 XRD 결과와 Fig. 4의 TEM 결과를 비교해보면 본 연구에서도 판상 은 분말의 결정은 (111) 면으로 성장한다는 것을 확인할 수 있었다.

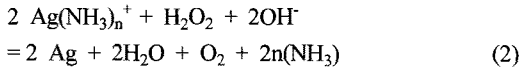
### 3.2. NH<sub>4</sub>OH 농도에 따른 영향

은 이온의 착물형성제로 사용되는 NH<sub>4</sub>OH의 농도변화에 따른 영향을 알아보기 위해 NH<sub>4</sub>OH 농도를 0.025, 0.075, 0.125, 0.15, 0.175, 0.20 및 0.25 M로 변화시켜 실험하였다. 실험조건은 AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, PVP 0.424 g, PdCl<sub>2</sub>  $5 \times 10^{-5}$  M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M 및

반응시간은 120분으로 하였다.

은과 암모니아의 착물형성 반응식은 아래 식과 같다. NH<sub>4</sub>OH는 은의 착물형성제로 은 이온이 pH 변화에 따라 암모니아와의 안정된 착물로 존재하여 반응식 (1)과 같이 은의 환원반응에 관여하여 중요한 역할을 한다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 환원제 역할을 하는데 필요한 알칼리 분위기와 OH를 제공하여 반응식 (2)와 같은 Ag 분말을 합성하는 것이다.<sup>3)</sup>





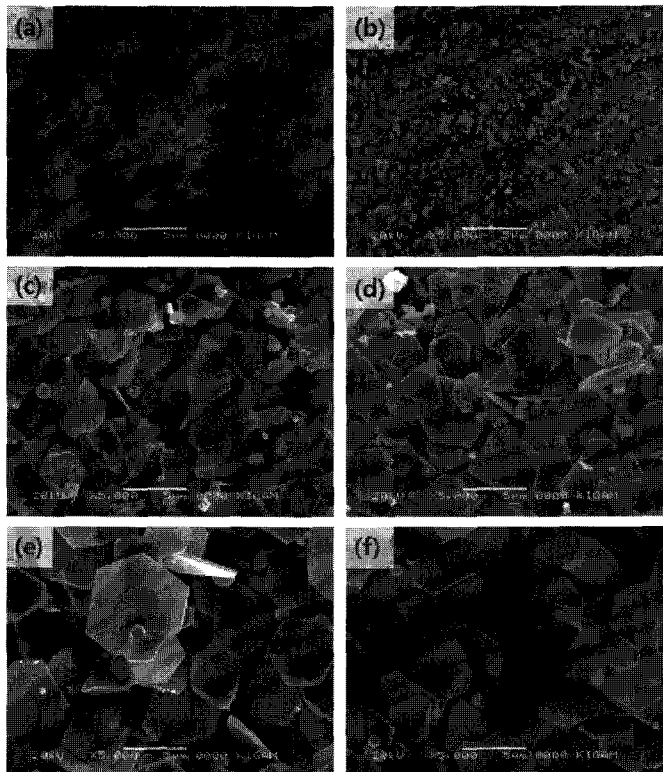
위의 반응식(1)과 같이  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도에 따라 은 착화합물이 형성되는데, 착화합물의 최대  $n$ 의 개수는 6이므로,  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도에 따라 다양한 배위수를 갖는 착물이 형성된다. 그러므로  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도변화에 따른 입자의 형상과 분산을 알아보았다.

Fig. 5는  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도 변화에 따른 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5 (a)와 (b)를 보면  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도가 각각 0.025 및 0.075 M에서 분말의 크기가 SEM 사진 상으로는 약 0.25  $\mu\text{m}$  및 0.4  $\mu\text{m}$ 의 입자들이 생성됨을 알 수 있다.  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.075 M 이하에서 입자의 형상은 구형이나 판상이 아닌 불분명한 형상을 띠었으며 입자의 크기는 미세하게 보이나 Fig. 6의 PSA 결과와 비교하여 보면 입자의 응집이 심하여 약 11  $\mu\text{m}$  및 9.5  $\mu\text{m}$ 의 크기를 형성하였음을 알 수 있다.

$\text{NH}_4\text{OH}$  농도 0.125 M에서는 입자의 크기가 약 3.5  $\mu\text{m}$ 로  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도 실험에서 가장 작은 판상은 분말의 입자 크기를 가졌으나 입자의 형상이 완벽한 판상을 나타내지 않았다.  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도 0.15 및 0.175 M에서는 입자의 크기가 약 5~5.5  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가졌으며 판상의 형상이 분명하게 나타났다.  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도 0.20 M 이상의 경우에는 분말의 크기는 크게 변화가 없으나 Fig. 6 PSA 결과를 보면 입자의 응집이 발생하여 실제 판상은 분말의 크기는 증가하는 것을 알 수 있다. 결과적으로  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도가 0.125 M 미만에서는 형상이 불분명한 입자가 형성되었으며  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도가 0.125 M 이상에서는 육각형 판상 형태가 생성되었다. 또한  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도가 증가할수록 판상은 분말의 크기가 증가하는 것을 SEM과 PSA 분석결과를 통해 알 수 있었다.

### 3.3. PVP 첨가량 변화에 따른 영향

PVP 첨가량에 따른 영향을 알아보기 위해 PVP 첨가



**Fig. 5.** SEM images of silver powders on the variation of  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrations. ( $\text{AgNO}_3$  0.025 M, PVP 0.424 g,  $\text{PdCl}_2$   $5 \times 10^{-5}$  M,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.125 M) (a) 0.025 M, (b) 0.075 M, (c) 0.125 M, (d) 0.15 M, (e) 0.175 M, (f) 0.20 M

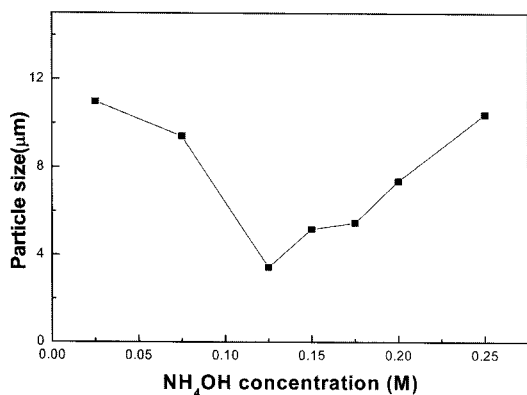


Fig. 6. The effect of NH<sub>4</sub>OH concentrations on the particle size of silver powder.

량을 변화시켜 실험하였다. 실험조건은 AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, NH<sub>4</sub>OH 0.175 M, PdCl<sub>2</sub>  $5 \times 10^{-5}$  M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M 에서 반응시간은 120분으로 PVP 첨가량을 0.00424,

0.0424, 0.212, 0.424, 2.212 및 4.24 g으로 실험하였다.

Fig. 7, 8은 PVP 변화량에 따른 판상 은의 크기와 두께를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. Fig. 7에서 PVP 첨가량 0.00424 및 0.0424 g를 첨가한 경우, SEM 사진에서 입자의 크기는 약 5 μm정도이나, 이를 Fig. 9의 PSA 결과와 비교해 보면 크기가 각각 약 13 및 12 μm로 SEM 결과보다 크게 나타남을 알 수 있다. 그러므로 위 조건에서는 PVP 첨가량이 적어 PVP의 역할인 분산제의 효과가 없는 것을 알 수 있다. PVP 첨가량 0.212 g에서 입자의 크기는 약 4.2 μm로 가장 작았으며 이를 Fig. 9의 PSA 결과와 비교해 보면 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 즉 PVP 0.212 g부터 입자의 응집을 막아주는 분산효과를 얻을 수 있었다. Fig. 7과 8에서 PVP 첨가량 0.424, 2.12 및 4.24 g에서 판상 은의 직경은 각각 5.5, 5.9, 5.8 μm이며, 두께의 경우 각각 0.25, 0.076, 0.067 μm로 나타나고 있다. 이는 PVP 첨가량이 증가하면 판상 은 입자의 크기

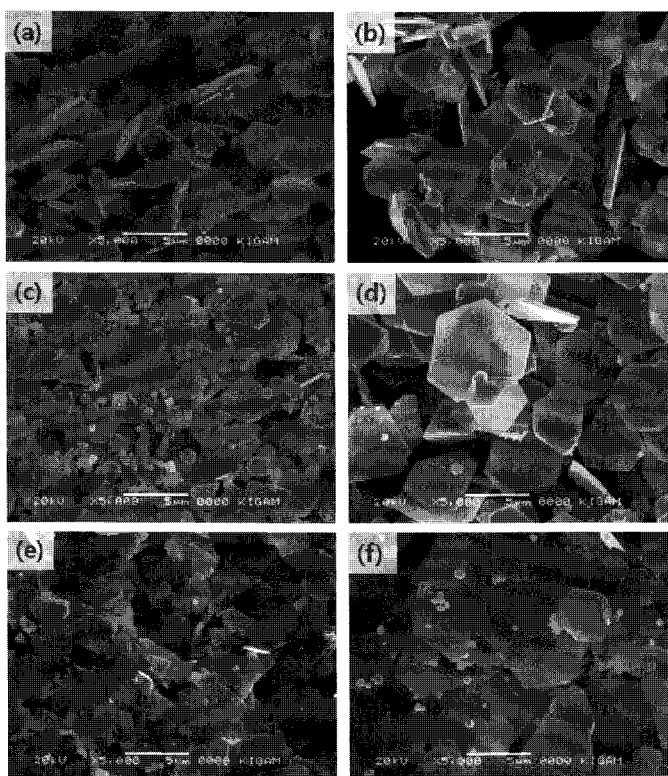


Fig. 7. SEM images of silver powders on the variation of PVP added.  
(AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, NH<sub>4</sub>OH 0.175 M, PdCl<sub>2</sub>  $5 \times 10^{-5}$  M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M)  
(a) 0.00424 g, (b) 0.0424 g, (c) 0.21 g, (d) 0.424 g, (e) 2.12 g, (f) 4.24 g

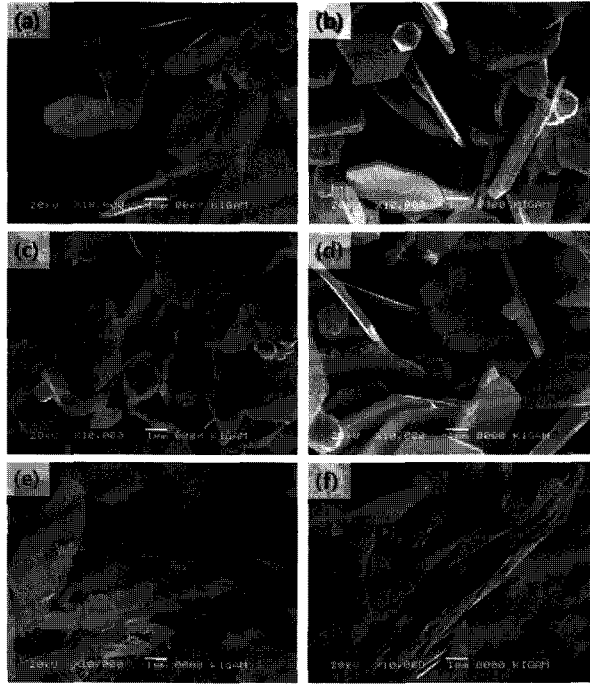


Fig. 8. SEM images of thickness of silver powders on the variation of PVP added.  
(a) 0.00424 g, (b) 0.0424 g, (c) 0.21 g, (d) 0.424 g, (e) 2.12 g, (f) 4.24 g

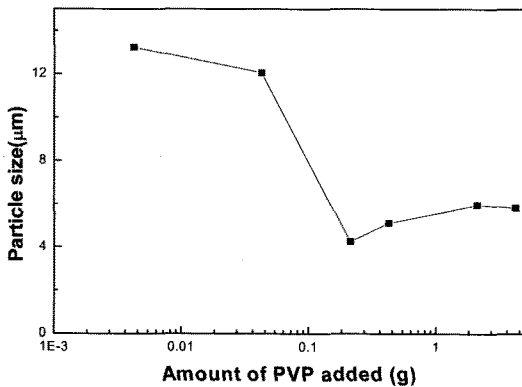


Fig. 9. The effect of PVP concentrations on the particle size of silver powder.

( $\text{AgNO}_3$  0.025 M,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.175 M,  $\text{PdCl}_2$   $5 \times 10^{-5}$  M,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.125M)

는 크게 변화가 없으나 입자의 두께에 PVP가 영향을 미쳐 입자의 두께가 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PVP가 증가함에 따라 두께가 감소하는 점을 이용하여, Fig. 4의 TEM 시료는 PVP 첨가량 4.24g에서 판상은 입자의 두께가  $0.05 \mu\text{m}$  이하의 입자로 제조하여 TEM 분석을 통하여 입자의 성장방향을 분석한 것이다.

### 3.4. $\text{PdCl}_2$ 농도에 따른 영향

금속분말 액상환원시 백금족 촉매제는 은 입자의 핵 생성사이트를 제공하고 은의 성장을 일정방향으로 성장하게 하는 역할을 한다고 보고되어 있다<sup>9)</sup>. 본 연구에서는 백금족 촉매제로  $\text{PdCl}_2$ 를 이용하여 은 분말 제조시  $\text{PdCl}_2$ 가 미치는 영향을 조사하였다. 기존의 연구에서는 백금산을 촉매로 하여 제조하였다. 이 경우 판상 은의 평균입도가 약  $20 \mu\text{m}$ 로<sup>9)</sup> 이므로, 최근 전자소재의 소형화 및 복합화 추세에 응용이 어렵다는 문제점이 있다. 그러므로 본 연구에서는 입도가  $5 \mu\text{m}$ 인 판상 은 분말을 제조하기 위하여 백금보다 활성도가 낮은 팔라듐을 촉매제로 사용하였다.

Fig. 10은  $\text{PdCl}_2$  농도를 변화시키면서 제조된 은 분말을 SEM으로 나타낸 그림이다. 이때 실험조건은  $\text{AgNO}_3$  0.025 M,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.175 M, PVP 0.424 g 및  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.125 M 및 반응시간은 120분으로 하면서  $\text{PdCl}_2$  농도를  $1.25 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$  M인 조건으로 변화하여 실험하였다.

Fig. 10 (a)에서  $\text{PdCl}_2$  농도가  $1.25 \times 10^{-5}$  M 인 경우 입자의 크기는 2~4  $\mu\text{m}$ 이며,  $\text{PdCl}_2$  농도가  $2.5 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  M인 경우 입자의 크기는 약 4.1, 5.4,

9.5 μm로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 11은 PdCl<sub>2</sub> 농도에 따라 제조된 판상 은 분말의 XRD 분석을 나타낸 그림이다. PdCl<sub>2</sub> 농도가  $2.5 \times 10^{-5}$  및  $5 \times 10^{-5}$  M에서는 판상 은 분말이 생성되었으나 PdCl<sub>2</sub> 농도가  $1 \times 10^{-4}$  M 이상에서는 판상 은 분말과 AgCl이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 용액 중 Cl<sup>-</sup>의 농도가 증가하여 Ag<sup>+</sup> 이온이 Cl<sup>-</sup>과 결합하여 AgCl을 형성한 것으로 사료된다. 그러므로 PdCl<sub>2</sub>는 입자의 응집 및 형성을 도와주나  $1 \times 10^{-4}$  M 이상에서는 전자제품에 치명적인 AgCl이 생성되므로 제조 시 유의해야 한다. 또한 PdCl<sub>2</sub> 농도가 증가하면 (111)

면의 피크가 증가하는 것으로 보아 PdCl<sub>2</sub>가 분말의 결정 성장에 관련됨을 알 수 있다.

위 실험 결과에서 입자의 PdCl<sub>2</sub> 농도가 적을수록 입자 크기가 감소하는 것을 확인하였으며, PdCl<sub>2</sub>의 농도가 감소하였을 때 반응시간에 대한 영향을 알아보기 위해 실험하였다. Fig. 12에 PdCl<sub>2</sub> 농도를  $1.25 \times 10^{-5}$  M에서 반응시간 10, 30, 60, 120분으로 변화시켜 제조된 판상 은을 SEM 으로 분석한 결과를 나타내었다. 실험은 AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, NH<sub>4</sub>OH 0.175 M, PVP 0.424 g 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M에서 수행하였다. Fig. 12의 결과에서 보면 반응시간 10분에서 입자의 크기가 약 1~2 μm의

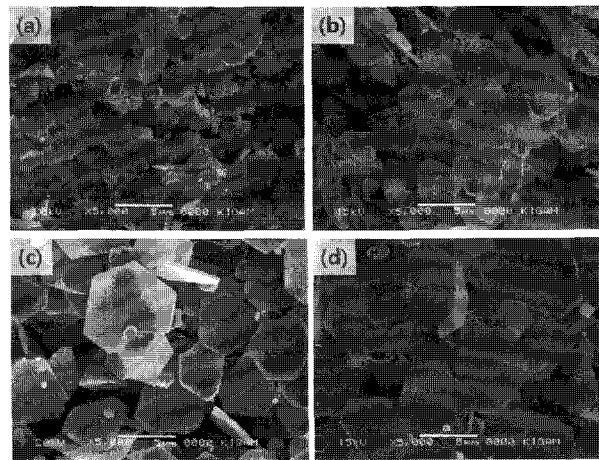


Fig. 10. SEM images of silver powders on the variation of PdCl<sub>2</sub> concentrations. (AgNO<sub>3</sub> 0.025 M, NH<sub>4</sub>OH 0.175 M, PVP 0.424 g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.125 M) (a)  $1.25 \times 10^{-5}$  M, (b)  $2.5 \times 10^{-5}$  M, (c)  $5 \times 10^{-5}$  M, (d)  $1 \times 10^{-4}$  M

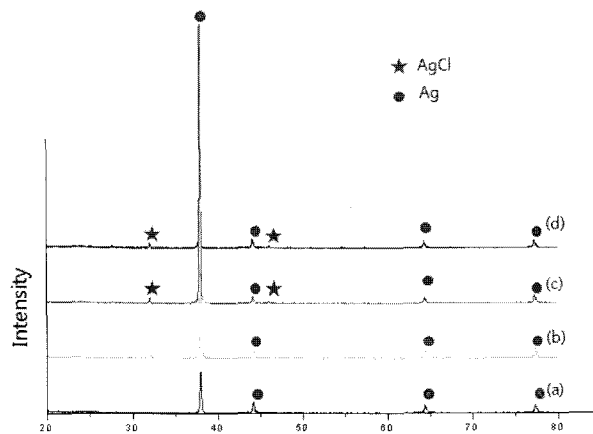
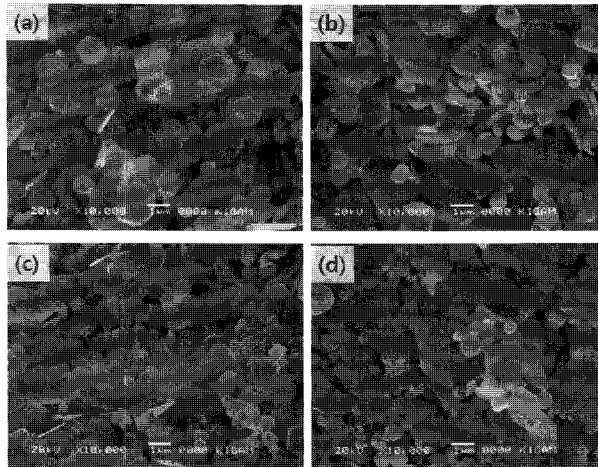


Fig. 11. XRD patterns of silver powders on the variation of PdCl<sub>2</sub> concentrations. a)  $2.5 \times 10^{-5}$ , b)  $5 \times 10^{-5}$ , c)  $1 \times 10^{-4}$ , d)  $2 \times 10^{-4}$





**Fig. 12.** SEM images of silver powders on the variation of reaction time in the concentration of  $1.25 \times 10^{-5}$  M  $\text{PdCl}_2$ , ( $\text{AgNO}_3$  0.025 M,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.175 M, PVP 0.424 g,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.125 M)  
 (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 120 min

판상의 형태를 나타내었다. 반응시간 30분에서는 입자의 크기는 같으나 판상의 형상이 뚜렷하지 않음을 볼 수 있다. Fig. 12 (c)의 반응시간 60분에서는 크기가 약  $0.3 \mu\text{m}$ ~ $2 \mu\text{m}$ 로 반응시간 10분보다 입자의 크기가 작아지며 판상의 대부분이 경계가 뚜렷하지 않고 원형의 판상들을 볼 수 있다. Fig. 12 (d)의 반응시간 120분에서는 입자의 크기는 반응시간 60분과 같으나 판상이 대부분 사라지며 입자가 응집된 형상을 나타내었다. 앞에서의  $\text{PdCl}_2$  농도가  $\text{PdCl}_2 = 5 \times 10^{-5}$  M 에서의 반응시간을 나타낸 Fig. 1의 경우와 비교해보면, Fig. 1은 반응시간 10분에서 판상의 형상이 뚜렷하지 않았으나, 반응시간이 증가할수록 판상의 형상이 뚜렷해졌으며, 판상은 입자가 붕괴하는 현상을 볼 수 없었다. 이 결과로 보았을 때  $\text{PdCl}_2$ 의 농도가 감소할수록 입자의 크기는 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 판상의 형상이  $\text{PdCl}_2$ 의 농도가 감소하면 완전한 판상의 형상을 가지는 시간이 감소하며 완전한 판상이 형성된 이후에는 반응시간이 증가할수록 판상의 형상이 붕괴되는 현상을 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

폴리올법을 이용한 입도제어 가능한 판상은 분말 제조 및 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폴리올에서 판상은 분말 제조시 반응시간 120분에서 약  $5.4 \mu\text{m}$ 의 판상은 분말을 제조하였다. 제조된

판상은 분말의 성장은 FCC의 조밀면인 (111)면으로 입자가 성장한다.

2)  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도가 0.125 M 이상에서 판상은 분말을 얻을 수 있었다. 즉  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도가 증가할수록 은 분말의 크기는 증가하였다.

3) PVP 첨가량이 증가할수록 판상은 은의 직경은 크게 변화가 없으나, 두께는 감소하였다. PVP 첨가량에 따라 직경은 변화가 적고 두께는 조절 가능하여 다양한 종횡비를 가진 판상은 분말의 제조가 가능하다.

4)  $\text{PdCl}_2$  농도가 증가할수록 입자의 크기는 증가하였다. 또한  $1.25 \times 10^{-5}$  M에서 입자의 크기가 약  $1\sim 2 \mu\text{m}$ 의 판상은 은을 제조하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 “전략금속 산업원료화 기술개발” 과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Hyun Geun Han, Dong Seok Seo and Jong Kook Lee, 2008: Influence of Glass-Frit Size on the Microstructural Evolution of Conductive Silver Paste, *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **46**(8), pp.516-523.
- H. H. Nersisyan, *et al.*, 2003: Electrical Properties of Silver

- Paste Prepared from Nanoparticles and Lead-Free Frit, Mater Res. Bull.38, pp. 94.
3. Dong-Jin Kim, *et al.*, 2004: Synthesis of Flake Ag Powder by Polyol Process, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **11**(6), pp. 477-485
  4. Min-seuk Kim, Jin-tai Park and Jeong-soo Sohn, 2005: Preparation of Silver Powder from Silver Compounds by Electroreduction, J. Kot. Inst. Met. & Mater. **43**(10), pp. 678-683
  5. M. Figlarz, *et al.*, 1992: preparation and characterization of monodisperse Co, Ni, Cu and Ag metal particles of uniform shape, Powder Production and Spray Forming, 179.
  6. F. Fievet, J.P. Lagier and M. Figlarz, 1989: Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, MRS Bulletin, Dec, 29
  7. F. Fievet, *et al.*, 1989: Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, Solid State Ionics, **32/33**, pp. 198.
  8. Aili Wang, *et al.*, 2008: Synergistic effect of silver seeds and organic modifiers on the morphology evolution mechanism of silver nanoparticles, Applied Surface Science, **254**, pp. 6527-6536.
  9. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, 1992: synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape, J. Soid. State Chem., **100**, pp. 272.



辛基雄

- 2001 한국삼육고등학교 졸업
- 2009 대진대학교 학사학위 취득
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 연구생, 대진대학교 석사 연수중

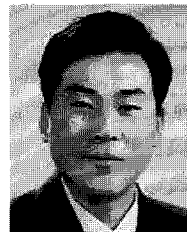


安鍾寬

- 1996 고려대학교 박사
- 2002-2008 한국지질자원연구원 선임연구원
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원

金東鎭

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제16권 3호 참조



趙星暉

- 1994년 Tohoku University 금속공학 박사
- 2001-2006 한국지질자원연구원 선임연구원
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원

安在禹

- 현재 대진대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조