



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H01J 17/04 (2006.01)

H01J 17/49 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0088151

(43) 공개일자

2007년08월29일

(21) 출원번호 10-2006-0018389

(22) 출원일자 2006년02월24일

심사청구일자 2006년02월24일

(71) 출원인 조선대학교산학협력단  
광주광역시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기획팀

(72) 발명자 이종국  
광주 동구 서석동 조선대학교 공과대학 금속 재료공학부  
장우양  
광주 서구 풍암동 금호1단지아파트 107동 204호  
황규홍  
경남 진주시 주악동 럭키한주아파트 5동 1105호  
서동석  
광주 북구 오치동 987-16  
박근주  
전남 장성군 북하면 쌍용리 하웅 741-2

(74) 대리인 김신곤

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 전극용 은 막대 입자 제조방법

(57) 요약

본 발명은 액상환원법으로 Ag 입자를 제조하고, 상기 Ag 입자를 씨드로 이용하여 높은 장단축비를 지닌 막대상 Ag입자를 제조하기 위한 방법에 있어서,

상기 씨드로 이용되는 Ag 입자를 몰비에 따라 CTAB와 AgNO<sub>3</sub>의 몰비가 0.5인 수용액에 넣어서 구형의 나노입자를 성장시키는 단계로 이루어진 전극용 은막대입자 제조방법을 제공하기 위한 것으로, 본 발명은 높은 장단축비를 형성하는 막대상 Ag 입자를 제조할 수 있는 방법을 제공함으로써 기존 Ag 페이스트의 전극 특성을 보완할 전극용 잉크로서의 Ag 졸로 활용이 가능하고, PDP 전극제조에 있어 원가 절감이 가능한 매우 유용한 발명인 것이다.

대표도

도 4

특허청구의 범위

## 청구항 1.

액상환원법으로 Ag 입자를 제조하고, 상기 Ag 입자를 씨드로 이용하여 높은 장단축비를 지닌 막대상 Ag입자를 제조하기 위한 방법에 있어서,

상기 씨드로 이용되는 Ag 입자를 몰비에 따라 CTAB와  $\text{AgNO}_3$ 의 몰비가 0.5인 수용액에 넣어서 구형의 나노입자를 성장시키는 단계로 이루어짐을 특징으로 하는 전극용 은막대입자 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전극용 은막대입자 제조방법에 관한 것으로, 특히 피디피(PDP) 전극용 은막대입자 제조방법에 관한 것이다.

최근 전자, 정보통신 산업의 발달과 더불어 각종 디바이스의 소형화 또는 복합화에 대한 요구가 증대되고, 이에 따라 이러한 분야에 나노기술을 접목하려는 연구가 시도되고 있다. 각종 디바이스의 전극재료로 사용 중인 전도성 페이스트의 경우에도 나노 크기의 금속분말을 사용할 경우 입자 표면을 극대화함으로써 높은 활성에 기인하여 저온 소성이 가능해지고, 이에 따라 세라믹 기판뿐만 아니라 고분자 기판에도 활용이 가능할 것으로 예측되고 있다.

이미 선진국의 경우 나노 크기의 Ag 및 Pt를 이용하여 전도성 페이스트를 개발하여 상업화 단계에 있으며 최근에는 국내 기업들도 Ag 페이스트 시장 진출을 위해 제품 개발 및 품질 향상에 주력하고 있다. 현재 대형 평판디스플레이 시장 확대를 위해 원가 절감에 전력하고 있으며 그 중 PDP 패널에 전극을 형성하는 핵심 소재인 Ag 페이스트의 공정상 소모량을 줄일 수 있는 기술 개발이 절대적으로 필요하다.

그러나 현재 PDP 전극용으로 사용되고 있는 Ag 전극을 저온소성용 PDP 투명전극으로 활용하기 위한 방법으로는 나노 크기의 Ag입자를 액상환원법을 이용하여 제조하고 있으며, 나노 크기의 균일한 Ag 입자를 합성하기 위하여  $\text{AgNO}_3$  수용액에 분산제를 첨가하여 졸의 안정화를 유도하고 있긴 하나, 기존 Ag 페이스트의 전극 특성을 보완할 만한 높은 장단축비를 형성하는 막대상 Ag 입자의 제조에 대한 연구는 매우 미비한 실정이다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 액상환원법을 이용하여 구형의 Ag 나노입자를 제조하고 박막의 기판과의 부착성을 향상시켜 구형의 나노입자를 성장시킴으로써 높은 장단축비를 지니는 막대형 Ag 입자를 제조하여 Ag 페이스트의 전극 특성을 보완하고, 원가 절감이 가능하도록 하는데 그 목적이 있다.

#### 발명의 구성

본 발명은 높은 장단축비를 지닌 막대상 Ag입자를 제조하기 위하여 액상환원법으로 Ag 입자를 제조하는 단계와, 상기 Ag 입자를 씨드(seeds)로 이용하여 CTAB와  $\text{AgNO}_3$ 의 몰비에 따라 몰비가 0.5인 수용액에 넣어 구형의 나노입자를 성장시키는 단계로 이루어진다.

상기 씨드로 사용된 Ag입자는 계면활성제로 tri-sodium citrate를  $\text{AgNO}_3$  수용액에 첨가하여 Ag 이온들을 환원시켜 제조하였으며, 또한 상기 씨드는 약 10-20 nm의 크기를 갖는 구형의 입자들로 이루어져 있고, 대체로 고른 입도 분포를 나타내었다.

상기와 같이 제조된 씨드를 CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide)와  $\text{AgNO}_3$ 의 물비에 따라 혼합된 수용액에 첨가하였을 때 물비가 0.5인 수용액 내에서 가장 높은 장단축비를 지닌 막대상 입자가 형성되었다. 이 막대상 입자는 길이가 약 4-10  $\mu\text{m}$ 이며 직경은 약 300-500 nm 크기를 나타내었으며 약 15-18의 높은 장단축비를 형성하였다.

상기 Ag 나노입자를 합성하기 위한 출발 원료로 질산은(silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$  99+ %)을 사용하였고, 환원제로는 보론 나트륨 수소화물(borohydride,  $\text{NaBH}_4$ )과 아스코르브산(ascorbic acid)을 사용하였다. 상기 Ag 나노 콜로이드 입자의 크기 및 수용액 내 안정성을 향상시키기 위하여 분산제로 tri-sodium citrate dihydrate( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ )을 사용하였으며, 막대상의 입자를 합성하기 위해 계면활성제로 CTAB를 사용하였다.

이하 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

#### 실시예

먼저 막대상 Ag입자를 제조하기 위해서는 씨드로 사용하기 위한 Ag 입자를 제조해야하는데, 이는 액상환원법으로 제조하였다. 이를 위해 우선  $\text{AgNO}_3$ 를 증류수에 30분간 교반시켜 완전히 녹인 다음, 분산안정제인 tri-sodium citrate를 첨가하고 2시간 동안 교반하여 충분히 혼합하였다.  $\text{AgNO}_3$ 와 분산안정제의 혼합수용액에 환원제인 보론 나트륨 수소화물을 0.5 ml/min로 서서히 첨가시켜 환원반응을 유도하고, 이 반응에 의해 Ag 나노입자가 형성되도록 하였다.

이렇게 얻어진 Ag 콜로이드 내 입자의 크기가 10-20 nm이며 장시간 동안 안정성을 지니고 있어 막대상 입자를 제조하기 위한 씨드로 바람직하다.

다음 막대상 Ag 입자를 제조하기 위하여  $\text{AgNO}_3$ 를 증류수에 30분간 교반시킨 후 계면활성제인 CTAB를 ( $\text{AgNO}_3$  / CTAB) 물비에 따라 첨가하여 혼합하였다. 1시간 동안 교반을 한 뒤, 환원제인 아스코르브산을 0.1 ml/min로 서서히 첨가시켜 주었다. 30분 동안 반응을 유도하고 씨드를 1 ml/min로 첨가시켜 주었다. 이후 2시간 동안 교반을 통해 충분히 혼합시켜 막대형 Ag 입자가 형성되도록 하였다. 모든 실험조건에 대해서 수용액내 반응을 촉진하기 위해 자석식 교반기를 이용하여 약 800 rpm의 일정한 속도로 교반시켰으며, 실험조건은 상온에서 행하였다.

반응에 의하여 얻어진 Ag 콜로이드 입자를 증류수, 아세톤, 그리고 알코올을 이용하여 원심분리 및 세척을 반복 수행한 다음, 80℃의 건조오븐에서 건조시킨 후 분쇄하여 Ag 미분말을 제조하였다.

제조된 분말의 결정상은 x-선 회절분석을 통하여 확인하였고, Ag 콜로이드 입자의 모양, 크기 및 그 분포상태는 투과전자현미경(TEM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 또한 반응 후 얻어진 Ag 콜로이드의 분체특성 및 표면특성을 확인하기 위하여 UV 흡수 분광도 측정기(Shimazu, UVmini-1240)를 이용, 자외선 흡수실험을 행하였다. 이를 도 1 내지 도 6에 표시하였다.

도 1은 tri-sodium citrate를 계면활성제로 사용하여 제조된 분말의 x-선 회절 분석결과이다. Ag 분말은 회절각 20-90° 범위에서 Ag 고유의 동일한 결정피크를 나타내었으며, 각 피크의 면지수는 (111), (200), (220), (311), (222)로서 FCC 구조임을 확인할 수 있었다.

이렇게 합성된 콜로이드 내 Ag 입자 형상을 TEM으로 관찰하여 도 2에 나타내었다.  $\text{AgNO}_3$ 와 tri-sodium citrate의 물비가 0.5인 수용액에서 환원제로 보론 나트륨 수소화물을 첨가하였을 때 Ag 이온의 환원속도가 빠르게 진행하였다. 하지만 tri-sodium citrate가 분산안정제로서의 우수한 특성에 기여하여 입자간의 응집 및 크기를 제어 하였다. 약 10-20 nm의 입자크기를 갖는 구형의 Ag 나노 줄을 합성할 수 있었으며 대체로 고른 입도 분포를 나타내었다. 또한 합성한 줄은 최대 일주일까지 침전이 생기지 않고 안정한 줄 상태를 유지하기 때문에 Ag 막대상 입자를 합성하기 위한 씨드로 사용하였다.

도 3은 계면활성제로 사용한 CTAB의 농도를 0.01 M로 하고,  $\text{AgNO}_3$ 와의 물비를 각각 0.1, 0.5, 1, 5로 하여 혼합한 뒤 씨드를 첨가하여 합성된 Ag 입자를 TEM으로 관찰한 결과이다.  $\text{AgNO}_3$ 물농도 변화에 따라 합성된 Ag 입자의 미세구조와 응집상태가 변하였는데 물비가 0.1인 수용액내에서는 10-30 nm의 입자 크기를 갖는 구형의 Ag 입자가 합성되었다. 물비가 0.5인 수용액내에서는 직경이 약 300-500 nm이고 길이가 약 4-10  $\mu\text{m}$ 인 막대상 입자가 합성 되었다.  $\text{AgNO}_3$ 물 농

도를 증가시켜 CTAB와의 물비를 1과 5로 하였을 때 씨드의 성장을 통한 막대상 입자의 제조에 있어 장단축비를 지니는 입자는 형성되지 않았다. 농도가 증가할수록 구형의 입자 형태로 크기가 조대해졌으며 물비가 5에서는 약 100-300 nm 크기의 입자들이 형성되었으며 응집성향을 나타내었다.

도 4는  $\text{AgNO}_3$  와 계면활성제인 CTAB의 물비를 0.5가 되도록 혼합한 뒤, 씨드를 첨가하여 합성한 Ag 입자를 TEM과 SEM을 통해 관찰한 결과이다. 구형의 입자들이 입자성장을 통하여 막대형상을 이루었고, 길이는 4-10  $\mu\text{m}$ 이며 직경은 300-500 nm 크기를 나타내었으며, 약 15-18의 높은 장단축비를 가진 입자가 형성되었다. 이는 씨드를 첨가하였을 때,  $\text{AgNO}_3$  와 계면활성제인 CTAB 내에서 Ag 이온들이 아스코르브산에 의해 환원이 되는 과정에서 씨드와의 결합을 통해 막대형상으로 입자성장을 이룬 것으로 보인다.

이와 같이 제조되어 진 구형과 막대형 입자를 함유한 콜로이드의 UV 흡광도 peak를 도 5에서 나타내었다. 씨드로 사용된 구형의 나노입자는 그림에서 보는 바와 같이 250 nm의 흡수단에 해당하는 Ag 이온들이 Ag 입자로 환원되어 400 nm 영역에서 환원된 Ag 입자의 흡광도가 크게 나타나고 있다. 일반적으로 밴드가 좁으면 입자들이 단분산되어 있음을 의미하는데 흡광도의 증가는 흡수밴드 폭을 좁게 하며, 이는 단분산도를 증가시키게 된다. 따라서 본 실험에서 계면활성제로 사용된 tri-sodium citrate의 경우, 분산안정제로서의 역할을 하기 때문에 Ag 입자의 평균 입자크기가 감소하고 단분산 입자들이 형성되어 흡광도가 높고 흡수밴드의 폭이 좁게 형성되었다.

또한 막대상 입자 peak의 정점 (430 nm)이 나노 크기의 입자보다 단파장에서 장파장으로 이동되고 있는 것을 알 수 있다. 이는 Ag 입자들이 결합과 성장을 하게 되면서 입자크기의 증가로 인해 단파장에서 장파장으로의 peak 이동이 일어나게 되었다. 이러한 막대입자는 넓은 입도분포를 보이며 결과적으로 흡수밴드의 폭이 넓게 형성되었다.

도 6은 막대형 입자분말을 x-선 회절 분석한 결과이다. 각 peak의 면지수는 (111), (200), (220), (311), (222)로서 FCC 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 구형의 입자와는 달리 (111)면의 peak 감소는 입자가 막대상의 입자로 성장하는 과정에서 (200)면을 통한 입자성장을 이루어 상대적으로 peak가 감소된 것으로 사료된다. 또한 회절각 20-90° 범위에서 분말은 Ag 고유의 동일한 결정피크를 나타내었으며 Br화합물의 peak는 계면활성제로 사용한 CTAB에서 비롯한 것인데, 이는 세척 과정의 반복을 통해 제거해야 할 것으로 판단된다.

이처럼 본 발명은 CTAB는 Ag 입자간의 응집을 방지할 뿐만 아니라 물비에 따라서 입자 모양을 형성하는데도 관여함을 알 수 있었고, Ag 입자를 CTAB와  $\text{AgNO}_3$ 의 물비가 0.5인 수용액에 넣었을 때는 박막 기판과의 부착성을 향상시켜 구형의 나노입자가 성장되어 높은 장단축비를 형성하는 막대상 Ag 입자가 제조되어짐을 확인할 수 있었다.

### 발명의 효과

본 발명은 높은 장단축비를 형성하는 막대상 Ag 입자를 제조할 수 있는 방법을 제공함으로써 기존 Ag 페이스트의 전극 특성을 보완할 전극용 잉크로서의 Ag 졸로 활용이 가능하고, PDP 전극제조에 있어 원가 절감이 가능한 매우 유용한 발명인 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도 1 - tri-sodium citrate을 계면활성제로 사용하여 제조된 Ag입자 분말의 x-선 회절 분석결과를 보이기 위한 그래프도.

도 2 - 합성된 콜로이드 내 Ag 입자를 TEM으로 관찰한 사진.

도 3 - 계면활성제로 사용한 CTAB의 농도를 0.01 M로 하고,  $\text{AgNO}_3$ 와의 물비를 각각 0.1, 0.5, 1, 5로 하여 혼합한 뒤 씨드를 첨가하여 합성된 Ag 입자를 TEM으로 관찰한 사진도.

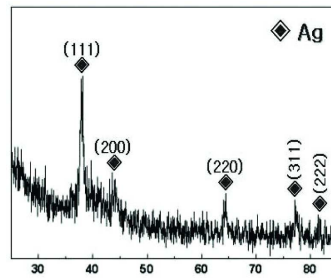
도 4 -  $\text{AgNO}_3$ 와 계면활성제인 CTAB의 물비를 0.5가 되도록 혼합한 뒤, 씨드를 첨가하여 합성한 Ag 입자를 TEM과 SEM을 통해 관찰한 사진.

도 5 - 구형과 막대형 입자를 함유한 콜로이드의 UV 흡광도 peak를 보이기 위한 그래프도.

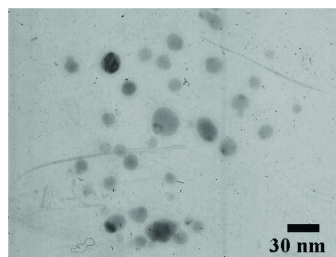
도 6 - 막대형 입자분말을 x-선 회절 분석한 그래프도.

도면

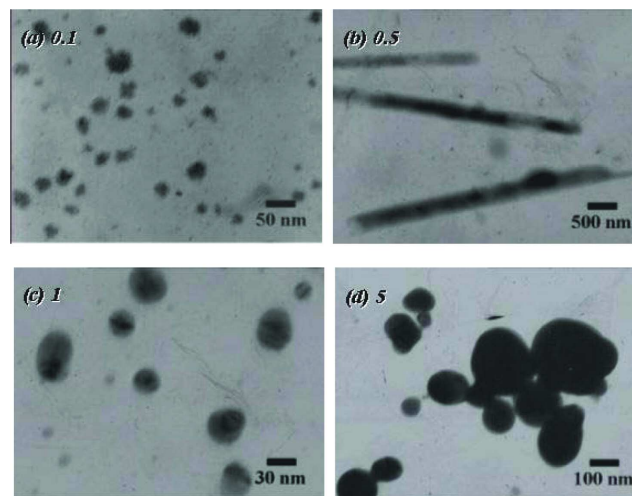
도면1



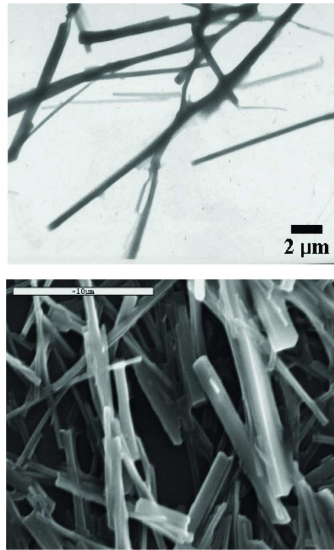
도면2



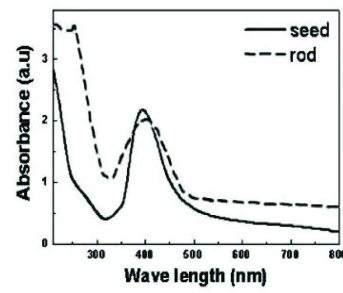
도면3



도면4



도면5



도면6

