



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0146901  
(43) 공개일자 2014년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B22F 1/02 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0069828  
(22) 출원일자 2013년06월18일  
심사청구일자 2014년08월05일

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
변영창  
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)  
최재훈  
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)  
인준호  
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)  
(74) 대리인  
특허법인다나

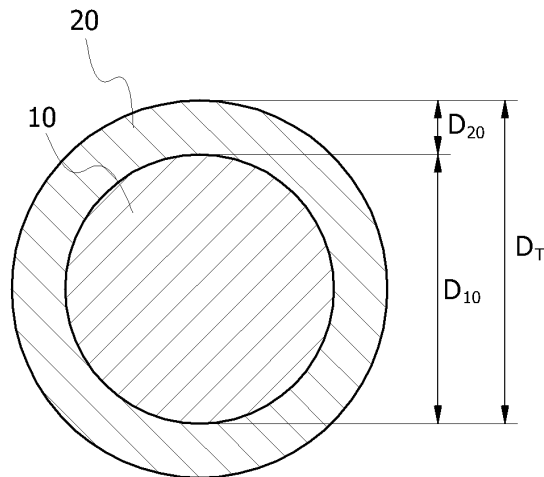
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 코어-셸 금속 입자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 코어-셸(core-shell) 금속 입자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 평균 직경이 0.5 ~ 20 $\mu$ m인 제1금속 입자; 및 상기 제1금속 입자의 표면에 코팅된 제2금속을 포함하고, 상기 제1금속 입자의 직경과 제2금속의 두께는 1 : 0.02 ~ 1.0인 코어-셸 금속 입자 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 예를 들어 태양 전지 등의 전극으로 적용 시 우수한 전기전도성과 부착성 등을 갖는다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

평균 직경이 0.5 ~ 20 $\mu$ m인 제1금속 입자; 및  
상기 제1금속 입자의 표면에 코팅된 제2금속을 포함하고,  
상기 제1금속 입자의 직경과 제2금속의 두께는 1 : 0.02 ~ 1.0인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 제1금속 입자는, 평균 직경이 1.0 ~ 10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 제1금속 입자의 직경과 제2금속의 두께는 1 : 0.05 ~ 0.5인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 제2금속의 함량은 10 ~ 80중량%인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 제2금속의 함량은 25 ~ 60중량%인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 제1금속 입자는 니켈(Ni), 텅스텐(W), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 제2금속은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu) 및 팔라듐(Pd)으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2금속은 나노미터(nm) 크기의 입자상으로 코팅된 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자.

#### 청구항 9

(1) 평균 직경이 0.5 ~ 20 $\mu$ m인 제1금속 입자를 포함하는 제1금속 용액을 얻는 단계;

(2) 제2금속 코팅액을 얻는 단계;

(3) 환원제를 포함하는 환원 용액을 얻는 단계; 및

(4) 상기 제1금속 용액에 제2금속 코팅액과 환원 용액을 교대로 투입하는 과정을 반복하여 제1금속 입자의 표면에 제2금속을 코팅하되, 제1금속 입자의 직경과 제2금속의 두께가 1 : 0.02 ~ 1.0이 되도록 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1금속 입자는 니켈(Ni), 텅스텐(W), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (1)단계는,

제1금속 입자 표면의 산화막을 제거하는 공정과,

상기 산화막이 제거된 제1금속 입자를 물에 분산하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 산화막은 제1금속 입자를 산(acid) 처리하여 제거하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 산 처리는 질산, 황산 및 염산으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 용액을 이용하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 산 처리는 0.2 ~ 1.0 M(g/mol) 농도의 질산을 사용하되, 제1금속 입자와 질산을 1 : 0.1 ~ 0.5의 중량비로 혼합하여 진행하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 제2금속 코팅액은 제2금속 전구체와 리간드 제공 화합물을 혼합하여 제조되는 제2금속 착화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 제2금속 전구체는 분자 내에 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소를 가지는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 17**

제15항에 있어서,

상기 제2금속 전구체는 은(Ag) 전구체를 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 은(Ag) 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgOAc}$  및  $\text{AgPF}_6$ 으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 19**

제15항에 있어서,

상기 리간드 제공 화합물은 암모니아수 및 암모늄염으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 20**

제9항에 있어서,

상기 환원제는 히드라진( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), 하이드라진 모노하이드레이트( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ , 테트라부틸 암모늄, 보로하이드라이드, 디메틸포름아미드, 탄닌산, 글리콜, 글리세롤, 글루코스, 로셀염, 스트르산염, 포름알데히드 및 포르말린으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 21**

제9항에 있어서,

상기 (4)단계는,

제1금속 용액에 제2금속 도금액과 환원 용액을 투입한 후, 0.5분 내지 5분 동안 기다리는 사이클 공정을 반복하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서,

상기 사이클 공정을 20회 내지 500회 반복하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 코어-셸(core-shell) 금속 입자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 적정 크기의 제1금속 입자(코어)에 제2금속(셸)이 적정 두께 비로 코팅된 코어-셸 금속 입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 은(Ag)이나 구리(Cu) 등의 금속은 열적 및 전기적 특성이 뛰어나다. 이 중에서, 특히 은(Ag)은 우수한 전기적 특성과 함께 항균성을 갖는다. 이에 따라, 은(Ag)은 다양한 전자 제품의 전극 재료나 항균 제품 등에 응용되고 있다. 특히, 은(Ag) 입자는 페이스트(paste) 상으로 제조되어, 태양전지 등의 전극으로 유용하게 사용되고 있다.

[0003] 그러나 은(Ag)은 가격이 비싸고, 강도가 약하다는 단점이 있다. 그리고 구리(Cu) 등의 금속은 산화에 약하다는 단점을 갖는다. 이에 따라, 이들 금속의 단점을 보완한 코어-셸(core-shell) 구조의 금속 입자가 주목되고 있다.

[0004] 위와 같은 코어-셸 구조의 금속 입자는 주로 전기 도금법, 무전해 도금법 및 기상 반응법 등을 통해 제조되고 있다. 그러나 전기 도금법과 기상 반응법 등의 방법은 치밀하고 균일한 두께의 코팅이 어려워 상업화에 곤란한 경우가 많다. 이에 반해, 무전해 도금법은 치밀하고 균일한 두께의 코팅이 가능하다. 또한, 무전해 도금법은 산업적인 측면에서도 제조비용이 낮고 대량생산이 가능하다는 장점이 있다. 이때, 대부분의 코어-셸 구조의 금속 입자는, 구리(Cu) 등의 금속 입자를 코어(core)로 하고, 은(Ag) 등의 금속을 셸(shell)로 하여 도금(코팅)되어 제조되고 있다.

[0005] 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2004-0016097호, 대한민국 공개특허 제10-2007-0104802호 및 대한민국 공개특허 제10-2011-0059946호 등에는 위와 관련된 기술로서, 무전해 도금법을 이용하여 구리(Cu)의 표면에 은(Ag)을 코팅하는 금속 입자의 제조방법이 제시되어 있다.

[0006] 그러나 종래 기술에 따른 코어-셸 구조의 금속 입자, 예를 들어 은(Ag) 코팅 금속 입자는 전극으로 적용 시 전기전도성이 떨어지고 부착성이 약한 문제점이 있다. 구체적으로, 은(Ag) 코팅 금속 입자를 태양전지 등의 전극으로 적용하는 경우를 예로 들면, 일반적으로 은(Ag) 코팅 금속 입자는 태양전지의 기관 상에 페이스트 상으로 도포된 후 고온 소결되어 전극을 구성하는데, 이때 소결 후 표면이 울퉁불퉁해져 전기전도성이 떨어지는 문제점이 있다. 또한, 태양전지 모듈에는 리본(ribbon)이 부착되는데, 이때 리본의 부착 시 울퉁불퉁한 표면에 의해 리본과의 부착성이 약해지고, 저항이 증가되는 문제점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2004-0016097호
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2007-0104802호
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2011-0059946호

(특허문헌 0004)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 이에, 본 발명은 적정 크기의 제1금속 입자(코어)에 제2금속(셸)이 적정 두께 비로 코팅되어, 예를 들어 태양전지 등의 전극으로 적용 시 우수한 전기전도성과 부착성 등을 가지는 코어-셸 금속 입자 및 그 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,  
[0010] 평균 직경이 0.5 ~ 20 $\mu$ m인 제1금속 입자; 및  
[0011] 상기 제1금속 입자의 표면에 코팅된 제2금속을 포함하고,  
[0012] 상기 제1금속 입자의 직경과 제2금속의 두께가 1 : 0.02 ~ 1.0인 코어-셸 금속 입자를 제공한다.  
[0013] 이때, 상기 제2금속의 함량은 10 ~ 80중량%일 수 있다. 그리고 상기 제2금속은 나노미터(nm) 크기의 입자상으로 코팅된 것이 좋다.

[0014] 또한, 본 발명은,  
[0015] (1) 평균 직경이 0.5 ~ 20 $\mu$ m인 제1금속 입자를 포함하는 제1금속 용액을 얻는 단계;  
[0016] (2) 제2금속 코팅액을 얻는 단계;  
[0017] (3) 환원제를 포함하는 환원 용액을 얻는 단계; 및  
[0018] (4) 상기 제1금속 용액에 제2금속 코팅액과 환원 용액을 교대로 투입하는 과정을 반복하여 제1금속 입자의 표면에 제2금속을 코팅하되, 제1금속 입자의 직경과 제2금속의 두께가 1 : 0.02 ~ 1.0이 되도록 코팅하는 단계를 포함하는 코어-셸 금속 입자의 제조방법을 제공한다.  
[0019] 이때, 상기 (1)단계는, 제1금속 입자 표면의 산화막을 제거하는 공정과, 상기 산화막이 제거된 제1금속 입자를 물에 분산하는 공정을 포함할 수 있으며, 상기 산화막은 제1금속 입자를 산(acid) 처리하여 제거할 수 있다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명에 따르면, 적정 크기의 제1금속 입자(코어)에 제2금속(셸)이 적정 두께 비로 코팅되어, 예를 들어 태양전지 등의 전극으로 적용 시 우수한 전기전도성과 부착성 등을 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은 본 발명의 예시적인 형태에 따른 코어-셸 금속 입자의 단면도를 보인 것이다.  
도 2는 본 발명의 실시예에 따른 제조된 은(Ag) 코팅 니켈(Ni) 입자의 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope ; 주사 전자 현미경) 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는 제1금속 입자(코어)의 표면에 제2금속(셸)이 코팅된 코어-셸 구조를 갖는다. 도 1에는 본 발명의 예시적인 형태에 따른 코어-셸 금속 입자의 단면도가 도시되어 있다.
- [0024] 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는 제1금속 입자(10)와, 상기 제1금속 입자(10)의 표면에 코팅된 제2금속(20)을 포함한다.
- [0025] 이때, 상기 제1금속 입자(10)는  $0.5\mu\text{m}$ (마이크로미터) ~  $20\mu\text{m}$ 의 평균 직경을 갖는다. 그리고 제1금속 입자(10)의 직경과 제2금속(20)의 두께는 1 : 0.02 ~ 1.0의 비를 갖는다. 즉, 도 1을 참조하면, 제1금속 입자(10)의 직경( $D_{10}$ ) : 제2금속(20)의 두께( $D_{20}$ ) = 1 : 0.02 ~ 1.0의 비를 가지며, 보다 구체적으로는 하기 수학적식을 만족한다.
- [0026] [수학적식]
- [0027]  $B/A = 0.02 \sim 1.0$
- [0028] (위 식에서, A는 제1금속 입자(10)의 직경( $D_{10}$ )이고, B는 제2금속(20)의 두께( $D_{20}$ )이다.)
- [0029] 상기 제1금속 입자(10)는 특별히 제한되지 않으며, 이는 다양한 금속(단일 금속 또는 2 이상의 단일 금속을 포함하는 합금)으로부터 선택될 수 있다. 상기 제1금속 입자(10)는 예를 들어 니켈(Ni), 텅스텐(W), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금 등으로부터 선택된 하나 이상인 것이 좋으며, 보다 구체적인 예를 들어 니켈(Ni) 입자로부터 선택되는 것이 좋다.
- [0030] 또한, 상기 제1금속 입자(10)는 특별히 한정하는 것은 아니지만, 이는 예를 들어 구형 등의 형상을 가질 수 있다. 본 발명에서, 구형은 완전한 구형만을 의미하는 것은 아니다. 그리고 제1금속 입자(10)는, 상기한 바와 같이  $0.5 \sim 20\mu\text{m}$ 의 평균 직경(크기)을 갖는다. 이때, 제1금속 입자(10)의 크기가  $0.5\mu\text{m}$  미만이면, 제2금속(20)의 코팅 시 응집이 발생할 수 있다. 예를 들어, 환원 반응을 이용한 제2금속(20)의 코팅 시, 포도송이처럼 응집될 수 있다. 또한, 제1금속 입자(10)의 크기가 작은 경우, 제2금속(20)의 코팅이 어렵고, 코팅량 또한 낮아질 수 있다. 그리고 제1금속 입자(10)의 크기가  $20\mu\text{m}$ 를 초과하면, 제2금속(20)의 코팅성에서는 유리하나, 예를 들어 태양전지 등의 전극으로 적용 시, 소결 후 표면이 울퉁불퉁해져 전기전도성이 떨어지고, 또한 리본(ribbon)의 부착 시, 부착성이 약해지고 저항이 증가할 수 있다.
- [0031] 위와 같은 점을 고려하여, 상기 제1금속 입자(10)는  $1.0 \sim 10\mu\text{m}$ 의 평균 직경(크기)을 가지는 것이 좋다. 상기 제1금속 입자(10)는, 보다 바람직하게는  $5\mu\text{m}$ 에 근접한 크기, 구체적인 예를 들어  $3 \sim 8\mu\text{m}$ 의 평균 직경(크기)을 가지는 것이 좋다.
- [0032] 아울러, 상기 제1금속 입자(10)는 표면에 산화막(예를 들어, NiO막 등)이 존재하는 경우, 상기 산화막은 제거된 것이 좋다. 제1금속 입자(10)의 표면에 산화막이 존재하는 경우, 제2금속(20)의 코팅성이 떨어질 수 있다. 산화막의 제거는 예를 들어 산(acid) 처리 등의 에칭(etching)을 통해 구현될 수 있다.
- [0033] 상기 제2금속(20)은 제1금속 입자(10)의 표면에 코팅되어 셸(shell)을 구성한다. 제2금속(20)은 특별히 제한되지 않으나, 이는 예를 들어 전기전도성이 높은 금속으로부터 선택될 수 있다. 제2금속(20)은, 예를 들어 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu) 및 팔라듐(Pd) 등으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 제2금속(20)은 보다 구체적인 예를 들어 은(Ag)이면 좋다.
- [0034] 또한, 상기 제2금속(20)은 제1금속 입자(10)의 표면에 박막 형태로 코팅되거나, 나노미터(nm) 크기의 입자상으로 코팅될 수 있다. 제2금속(20)은, 예를 들어 1nm 내지 1,000nm, 보다 구체적인 예를 들어 10nm 내지 500nm의 평균 직경(크기)을 가지는 나노 입자상으로 코팅될 수 있다.
- [0035] 상기 제2금속(20)은 제1금속 입자(10)의 직경( $D_{10}$ )과 특정의 두께 비로 코팅된다. 즉, 상기한 바와 같이, 제2금속(20)의 두께( $D_{20}$ )는 제1금속 입자(10)의 직경( $D_{10}$ ) 대비 0.02 ~ 1.0의 비를 갖는다. 이때, 제1금속 입자(10)의 직경( $D_{10}$ )에 대한 제2금속(20)의 두께( $D_{20}$ ) 비가 0.02 미만인 경우, 제2금속(20)의 코팅에 따른 효과가 미미하다. 그리고 제2금속(20)의 두께( $D_{20}$ ) 비가 1.0을 초과하는 경우, 코어-셸 구조에 따른 대체 효과가 미미하다. 구체적으로, 제1금속 입자(10)가 니켈(Ni) 입자고, 제2금속(20)이 은(Ag)인 경우를 예로 들면, 니켈 입자의

직경(D<sub>10</sub>)에 대한 은(Ag) 코팅 두께(D<sub>20</sub>) 비가 0.02 미만인 경우, 은(Ag)의 코팅에 따른 전기전도성이나 항균성 등이 미미할 수 있다. 그리고 은(Ag)의 두께(D<sub>20</sub>) 비가 1.0을 초과하는 경우, 은(Ag)이 많아 대체 효과가 미미하다. 이러한 점을 고려할 때, 제1금속 입자(10)의 직경(D<sub>10</sub>)과 제2금속(20)의 두께(D<sub>20</sub>)는 1 : 0.05 ~ 0.5의 비를 갖는 것이 좋다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 코어-셸 구조의 금속 입자는 위와 같은 제1금속 입자(10)와, 이의 표면에 코팅된 제2금속(20)을 포함하여, 예를 들어 1.0 ~ 30 $\mu$ m의 총 두께(D<sub>T</sub>)를 가질 수 있으며, 보다 구체적인 예를 들어 1.0 ~ 20 $\mu$ m의 총 두께(D<sub>T</sub>)를 가질 수 있다. 이러한 두께 범위를 가지는 경우, 예를 들어 태양전지 등의 전극으로 유용하게 적용될 수 있다.

[0037] 아울러, 상기 제2금속(20)의 함량은, 예를 들어 10 ~ 80중량%인 것이 좋다. 즉, 제1금속 입자(10)의 중량과 제2금속(20)의 중량을 합한 전체 중량 중에서, 제2금속(20)이 10 ~ 80중량%를 차지할 수 있다. 이와 같이, 제2금속(20)의 함량이 10중량% 이상인 경우, 제2금속(20)의 특성이 효과적으로 부여될 수 있다. 예를 들어, 제2금속(20)이 은(Ag)인 경우, 우수한 전기전도성 및 항균성 등을 갖는다. 그리고 제2금속(20)이 함량이 80중량%를 초과하여 너무 많은 경우, 코어-셸 구조의 목적, 즉 제1금속 입자(10)의 함량이 너무 작아 예를 들어 은(Ag)의 대체 효과가 미미하다. 이러한 점을 고려할 때, 제2금속(20)의 함량은 25중량% 이상, 보다 구체적으로는 25 ~ 60중량%인 것이 좋다.

[0038] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 그 제조방법은 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는, 예를 들어 이하에서 설명되는 본 발명의 제조방법을 통해 제조될 수 있다. 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자의 제조방법을 설명한다.

[0039] 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자의 제조방법은, (1)제1금속 입자(10)를 포함하는 제1금속 용액을 얻는 단계, (2)제2금속 코팅액을 얻는 단계, (3)환원제를 포함하는 환원 용액을 얻는 단계, 및 (4)상기 제1금속 용액에 제2금속 코팅액과 환원 용액을 교대로 투입하는 과정을 반복하여, 상기 제1금속 입자(10)의 표면에 제2금속(20)을 코팅하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 (4)단계에서는 제2금속 코팅액과 환원 용액의 교대 투입을 반복하여, 제1금속 입자(10)의 직경(D<sub>10</sub>)과 제2금속(20)의 두께(D<sub>20</sub>)가 1 : 0.02 ~ 1.0이 되도록 코팅한다. 상기 (1) 내지 (3)단계는 순서에 제한이 없다. 즉, 제1금속 용액, 제2금속 코팅액 및 환원 용액을 제조함에 있어, 이들의 제조 순서는 제한되지 않는다. 각 단계의 예시적인 형태를 설명하면 다음과 같다.

[0040] (1) 제1금속 용액의 제조

[0041] 제1금속 입자(10)를 포함하는 제1금속 용액을 얻는다. 제1금속 용액은, 예를 들어 물에 제1금속 입자(10)를 분산하여 얻는다. 특별히 한정하는 것은 아니지만, 제1금속 용액은 예를 들어 물 100 중량부에 대하여 5 ~ 50 중량부의 제1금속 입자(10)를 분산하여 얻어질 수 있다.

[0042] 제1금속 입자(10)는 전술한 바와 같다. 즉, 제1금속 입자(10)는 다양한 금속(단일 금속 또는 2 이상의 단일 금속을 포함하는 합금)으로부터 선택될 수 있으며, 이는 예를 들어 니켈(Ni), 텅스텐(W), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금 등으로부터 선택되는 것이 좋으며, 보다 구체적인 예를 들어 니켈(Ni) 입자로부터 선택되는 것이 좋다. 그리고 제1금속 입자(10)는, 전술한 바와 같이 0.5 ~ 20 $\mu$ m의 평균 직경(크기)을 가지는 것으로부터 선택된다.

[0043] 또한, 상기 제1금속 입자(10)는 표면에 존재하는 산화막(예를 들어, NiO막 등)이 제거된 것이 좋으며, 산화막의 제거는 예를 들어 에칭(etching)을 통해 구현될 수 있다. 그리고 에칭은 산(acid) 처리, 플라즈마 처리 및 레이저 조사 등으로부터 선택될 수 있다.

[0044] 본 발명의 예시적인 형태에 따라서, 제1금속 용액은 제1금속 입자(10) 표면의 산화막을 제거하는 공정과, 상기 산화막이 제거된 제1금속 입자(10)를 물에 분산하는 공정을 포함하여 제조될 수 있다. 이때, 상기 제1금속 입자(10)의 표면 산화막 제거는 산 처리를 통해 진행하는 것이 좋으며, 이때 산 처리는 제1금속 입자(10)를 산성 용액을 이용하여 에칭(etching)하되, 예를 들어 10분 내지 2시간 동안 산성 용액에 분산, 방지하여 제1금속 입자(10)를 에칭하는 방법으로부터 선택될 수 있다. 상기 산성 용액은 예를 들어 질산, 황산 및 염산 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 용액으로부터 선택될 수 있다.

[0045] 상기 산 처리는, 예를 들어 물 100 중량부에 대하여 제1금속 입자(일례로, Ni 입자) 3 ~ 30 중량부를 분산시킨 후, 여기에 산성 용액 2 ~ 15 중량부를 가하여 10분 내지 2시간 동안 에칭(etching) 처리하는 방법으로 진행할

수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 산 처리는 0.2 ~ 1.0 M(g/mol) 농도의 질산(수용액)을 사용하되, 제1금속 입자(10)와 질산을 1 : 0.1 ~ 0.5(예를 들어,  $\text{HNO}_3/\text{Ni} = 0.1 \sim 0.5$ )의 중량비로 혼합하여 진행하는 것이 좋다. 이와 같이 산 처리한 경우, 제1금속 입자(예를 들어, Ni 입자)의 산화막(NiO막 등)이 효과적으로 제거되어, 제2금속(예를 들어, 은(Ag) 등)의 코팅량이 증가되면서 균일하게 코팅될 수 있다.

[0046] (2) 제2금속 코팅액의 제조

[0047] 제2금속 코팅액은 환원 반응에 의해 제2금속(20)을 생성시킬 수 있으면 좋다. 이때, 상기 제2금속(20)은, 그의 생성 과정에서 제1금속 입자(10)의 표면에 코팅(도금)되어 셸(shell)을 구성한다. 이러한 제2금속(10)은 예를 들어 나노미터(nm) 크기의 입자상으로 제1금속 입자(10)의 표면에 도금될 수 있다.

[0048] 본 발명의 예시적인 형태에 따라서, 상기 제2금속 코팅액은 제2금속 착화합물을 포함한다. 구체적인 예를 들어, 제2금속 코팅액은 제2금속 전구체와 리간드 제공 화합물을 혼합하여 제조되는 제2금속 착화합물을 포함하도록 제조한다. 보다 구체적인 예를 들어, 제2금속 코팅액의 제조는, 물에 제2금속 전구체를 녹인 후, 여기에 리간드 제공 화합물을 첨가 혼합하는 공정을 통하여, 제2금속 착화합물을 포함하는 수용액상의 제2금속 코팅액을 얻을 수 있다.

[0049] 상기 제2금속 전구체는 분자 내에 하나 이상의 제2금속(20), 예를 들어 상기 나열한 바와 같은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd) 등으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소를 가지는 것이라면 제한되지 않는다. 제2금속 전구체는, 예를 들어 분자 내에 은(Ag)을 포함하는 은(Ag) 전구체나, 팔라듐(Pd)을 포함하는 팔라듐(Pd) 전구체로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 제2금속 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgOAc}$  및  $\text{AgPF}_6$  등의 은(Ag)염; 및 염화팔라듐, 질산테트라아민 팔라듐 및 설페민산팔라듐 등의 팔라듐(Pd)염 등으로부터 선택된 이상을 사용할 수 있다.

[0050] 상기 리간드 제공 화합물은 제2금속 전구체(예를 들어, 은(Ag)염 등)와 반응하여 제2금속 착화합물(예를 들어, 은(Ag) 착화합물 등)을 형성시킬 수 있는 것이라면 제한되지 않는다. 리간드 제공 화합물은, 예를 들어 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 및 암모늄염(예를 들어, 황산암모늄, 질산암모늄 및 염화암모늄 등) 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 이러한 리간드 제공 화합물은, 일례를 들어 은(Ag) 전구체와 반응하여 암모늄-은(Ag) 착화합물(예를 들어,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  등)을 형성시킬 수 있다.

[0051] (3) 환원 용액의 제조

[0052] 환원 용액은 적어도 환원제를 포함한다. 환원 용액은 예를 들어 물에 환원제를 혼합한 수용액으로부터 선택될 수 있다. 이때, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 물 100 중량부에 대하여 환원제 0.05 ~ 10.0 중량부를 혼합하는 공정을 통하여 환원 용액을 얻을 수 있다.

[0053] 상기 환원제는 제2금속 용액의 착화합물(예를 들어, 은(Ag) 착화합물 등)을 환원시켜 제2금속(예를 들어, 은(Ag) 나노입자)을 형성되게 하는 것이라면 제한되지 않는다. 환원제는, 예를 들어 히드라진( $\text{N}_2\text{H}_4$ ),  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ , 테트라부틸암모늄, 보로하이드라이드, 디메틸포름아미드, 탄닌산, 글리콜, 글리세롤, 글루코스, 로셸염(Rochelle salt), 스트르산염, 포름알데히드 및 포르말린 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서, 환원제는 상기 나열한 물질들의 수화물을 포함하며, 예를 들어 하이드라진 모노하이드레이트( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 등을 들 수 있다.

[0054] (4) 용액의 혼합 및 코팅

[0055] 위와 같이, 각 용액을 제조한 다음, 상기 제1금속 용액에 제2금속 코팅액과 환원 용액을 투입하여 혼합한다. 이때, 용액을 투입함에 있어서, 제2금속 코팅액과 환원 용액을 교대로 투입하되, 이러한 과정을 반복한다. 보다 구체적으로, 제1금속 용액에 제2금속 코팅액과 환원 용액을 소정량씩 번갈아가며 수회 반복하여 투입한다. 본 발명에 따르면, 이러한 교대 투입을 반복함에 의해, 제2금속(20)이 제1금속 입자(10)의 표면에 균일한 두께로 코팅되어, 양호한 코어-셸 구조를 갖는다. 또한, 제2금속(20)의 코팅량이 증가되며, 제1금속 입자(10)의 직경

(D<sub>10</sub>)과 제2금속(20)의 두께(D<sub>20</sub>)가 1 : 0.02 ~ 1.0이 되도록 코팅될 수 있다.

- [0056] 바람직한 형태에 따라서, 상기 제1금속 용액에 제2금속 코팅액과 환원 용액을 교대로 투입한 후, 0.5분(30초) 내지 5분 동안 기다리는 사이클(cycle) 공정을 반복한다. 보다 구체적으로, 제1금속 용액에 제2금속 코팅액을 먼저 투입하고, 이후 환원 용액을 투입(또는 제1금속 용액에 환원 용액을 먼저 투입하고, 이후 제2금속 코팅액을 투입)한 후, 0.5분 내지 5분 동안 기다리는 공정을 하나의 '사이클 공정'으로 하고, 이러한 사이클 공정을 수회 반복한다. 예를 들어, 상기 사이클 공정을 20회 내지 200회 반복하는 것이 좋다. 이때, 1회 투입량은 각각 0.5 내지 3.0ml가 될 수 있다. 즉, 제2금속 코팅액과 환원 용액을 각각 0.5 내지 3.0ml/1회씩 교대로 수회 반복 투입할 수 있다.
- [0057] 또한, 위와 같이, 제2금속 코팅액과 환원 용액을 교대로 수회 반복 투입하되, 상기 제1금속 용액에 대한 제2금속 코팅액과 환원 용액의 전체 투입량은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 제1금속 용액 100 중량부에 대하여, 상기 제2금속 코팅액은 예를 들어 30 ~ 80 중량부, 상기 환원 용액은 예를 들어 30 ~ 80 중량부가 되도록 투입할 수 있다. 이때, 제2금속 코팅액과 환원 용액은, 이들에 포함된 제2금속 착화합물(예를 들어, 은(Ag) 착화합물)과 환원제의 종류에 따라 화학 양론(stoichiometric)을 고려하여 적정량씩 단계적으로 투입하는 것이 좋다.
- [0058] 이상에서 설명한 본 발명의 제조방법에 따르면, 효율적인 공정으로 균일한 코팅층을 가지는 코어-셸 구조의 금속 입자를 용이하게 제조할 수 있다. 구체적으로, 제2금속(20)을 제1금속 입자(10)의 표면에 균일한 두께로 코팅할 수 있으며, 또한 상기한 바와 같은 특성의 두께(D<sub>20</sub>) 비, 즉 제1금속 입자(10)의 직경(D<sub>10</sub>) 대비 0.02 ~ 1.0의 두께(D<sub>20</sub>)를 갖도록 제2금속(20)을 균일하게 코팅할 수 있다. 아울러, 제2금속(20)은 나노미터(nm) 크기의 입자상으로 코팅될 수 있으며, 코팅량이 증가된다. 즉, 제2금속(20)의 함량이 코어-셸 구조의 금속 입자 전체 중량의 10중량% 이상, 바람직하게는 25중량% 이상을 차지할 수 있다. 그리고 이와 같이, 제2금속(20)이 나노미터(nm) 크기의 입자상으로서 코팅량(함량)이 많은 경우, 제2금속(20)의 특성이 효과적으로 부여될 수 있다. 예를 들어, 제2금속(20)이 은(Ag)인 경우, 전술한 바와 같이 우수한 전기전도성 및 항균성 등을 갖는다.
- [0059] 한편, 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 그 적용 분야는 제한되지 않는다. 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는, 예를 들어 각종 전자 제품의 도전성 재료, 전자파 차폐 재료 및 항균 재료 등의 다양한 용도로 적용될 수 있다. 구체적인 예를 들어, 본 발명에 따른 코어-셸 금속 입자는 태양전지 등의 전극용으로 유용하다. 이때, 태양전지 등의 전극용으로 적용 시, 소결 후에 표면성이 향상되어 우수한 전기전도성을 갖는다. 그리고 구리(Cu) 재질 등의 리본(ribbon)과의 부착 시, 높은 부착성과 낮은 저항 특성을 갖는다.
- [0060] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 예시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 예시적으로 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예에서는, 제1금속 입자(코어)로는 대략 구형의 Ni 입자를 사용하고, 제2금속(셸)으로는 은(Ag)이 코팅되게 한 것을 예시하였다. 그리고 하기 실시예에서 D<sub>50</sub>은 Ni 입자 전체 중 중간값 직경이다.
- [0061] [실시예 1]
- [0062] Ni 입자(D<sub>50</sub> = 6.3 μm) 30g을 물 200g에 분산시켰다. 그리고 여기에 질산(70wt% 수용액) 15g을 주입하여 1 시간 동안 에칭(etching) 처리하여 Ni 입자 표면의 산화막을 제거하였다. 이후, 여액을 제거하고, Ni 입자를 분리한 다음, 분리된 Ni 입자를 다시 물 200g에 분산시켰다. (용액 A 제조)
- [0063] AgNO<sub>3</sub> 45g을 물에 녹인 후, 여기에 용액이 투명해질 때까지 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여, 총 부피 150ml의 암모늄-은(Ag) 착화합물(Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) 용액을 제조하였다. (용액 B 제조)
- [0064] 하이드라진 모노하이드레이트(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) 3.31g에 물을 가하여, 총 부피 150ml의 용액을 제조하였다. (용액 C 제조)
- [0065] 상기 제조된 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 2ml씩 가한 후, 3분 정도 기다렸다. 이후, 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 2ml씩 가한 후, 3분 정도 기다리는 과정을 반복하여 용액 B와 용액 C를 용액 A에 모두

첨가하여, Ni 입자에 Ag 나노입자를 코팅(Ag 코팅 Ni 입자 합성)하였다.

- [0066] 첨부된 도 2는 위와 같이 제조된 Ag 코팅 Ni 입자의 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope ; 주사 전자 현미경) 사진이다. 도 2에 보인 바와 같이, Ag이 균일한 두께로 코팅되어 대략 구형의 형상을 가짐을 알 수 있다.
- [0067] [실시예 2]
- [0068] Ni 입자( $D_{50} = 6.3 \mu\text{m}$ ) 30g을 물 200g에 분산시켰다. 그리고 여기에 질산(70wt% 수용액) 15g을 주입하여 1 시간 동안 에칭(etching) 처리하여 Ni 입자 표면의 산화막을 제거하였다. 이후, 여액을 제거하고, Ni 입자를 분리한 다음, 분리된 Ni 입자를 다시 물 200g에 분산시켰다. (용액 A 제조)
- [0069]  $\text{AgNO}_3$  30g을 물에 녹인 후, 여기에 용액이 투명해질 때까지  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여, 총 부피 100ml의 암모늄-은(Ag) 착화합물( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ ) 용액을 제조하였다. (용액 B 제조)
- [0070] 하이드라진 모노하이드레이트( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 2.21g에 물을 가하여, 총 부피 100ml의 용액을 제조하였다. (용액 C 제조)
- [0071] 상기 제조된 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 1ml씩 가한 후, 2분 정도 기다렸다. 이후, 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 1ml씩 가한 후, 2분 정도 기다리는 과정을 반복하여 용액 B와 용액 C를 용액 A에 모두 첨가하여, Ni 입자에 Ag 나노입자를 코팅(Ag 코팅 Ni 입자 합성)하였다.
- [0072] [실시예 3]
- [0073] Ni 입자( $D_{50} = 1.2 \mu\text{m}$ ) 30g을 물 200g에 분산시켰다. 그리고 여기에 질산(70wt% 수용액) 6g을 주입하여 1 시간 동안 에칭(etching) 처리하여 Ni 입자 표면의 산화막을 제거하였다. 이후, 여액을 제거하고, Ni 입자를 분리한 다음, 분리된 Ni 입자를 다시 물 200g에 분산시켰다. (용액 A 제조)
- [0074]  $\text{AgNO}_3$  45g을 물에 녹인 후, 여기에 용액이 투명해질 때까지  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여, 총 부피 120ml의 암모늄-은(Ag) 착화합물( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ ) 용액을 제조하였다. (용액 B 제조)
- [0075] 하이드라진 모노하이드레이트( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 3.31g에 물을 가하여, 총 부피 120ml의 용액을 제조하였다. (용액 C 제조)
- [0076] 상기 제조된 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 1ml씩 가한 후, 2분 정도 기다렸다. 이후, 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 1ml씩 가한 후, 2분 정도 기다리는 과정을 반복하여 용액 B와 용액 C를 용액 A에 모두 첨가하여, Ni 입자에 Ag 나노입자를 코팅(Ag 코팅 Ni 입자 합성)하였다.
- [0077] [실시예 4]
- [0078] Ni 입자( $D_{50} = 1.2 \mu\text{m}$ ) 10g을 물 100g에 분산시켰다. (용액 A 제조)
- [0079]  $\text{AgNO}_3$  10g을 물에 녹인 후, 여기에 용액이 투명해질 때까지  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여, 총 부피 40ml의 암모늄-은(Ag) 착화합물( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ ) 용액을 제조하였다. (용액 B 제조)
- [0080] 하이드라진 모노하이드레이트( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.74g에 물을 가하여, 총 부피 40ml의 용액을 제조하였다. (용액 C 제조)
- [0081] 상기 제조된 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 1ml씩 가한 후, 1분 정도 기다렸다. 이후, 용액 B와 용액 C를 용액 A에 순차적으로 1ml씩 가한 후, 1분 정도 기다리는 과정을 반복하여 용액 B와 용액 C를 용액 A에 모두 첨가하여, Ni 입자에 Ag 나노입자를 코팅(Ag 코팅 Ni 입자 합성)하였다.

- [0082] [비교예 1]
- [0083] Ni 입자( $D_{50} = 1.2 \mu\text{m}$ ) 10g을 물 100g에 분산시켰다. (용액 A 제조)
- [0084]  $\text{AgNO}_3$  10g을 물에 녹인 후, 여기에 용액이 투명해질 때까지  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여, 총 부피 40ml의 암모늄-은(Ag) 착화합물( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ ) 용액을 제조하였다. (용액 B 제조)
- [0085] 하이드라진 모노하이드레이트( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.74g에 물을 가하여, 총 부피 40ml의 용액을 제조하였다. (용액 C 제조)
- [0086] 상기 제조된 용액 B와 용액 C를 용액 A에 모두 첨가하여, Ni 입자에 Ag 나노입자를 코팅(Ag 코팅 Ni 입자 합성)하였다.
- [0087] 상기 각 실시예 및 비교예에 따른 Ag 코팅 Ni 입자에 대하여, ICP 분석을 통해 Ag의 함량을 평가하였다. 또한, Ni 입자의 직경에 대한 Ag 두께의 비(= Ag 코팅층의 두께/Ni 입자 직경) 두께를 평가하였다. 이상의 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다.

**표 1**

[0088] < Ag 코팅 Ni 입자의 Ag 함량 및 두께/직경 비 평가 결과 >

비 고	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
은(Ag) 함량(wt%)	52.5	42.4	51.0	41.2	4.8
Ag 두께 비	0.07	0.06	0.7	0.6	0.01

- [0089] 상기 [표 1]에 보인 바와 같이, 입자 크기가  $6.3\mu\text{m}$  또는  $1.2\mu\text{m}$ 로서 작은 크기의 Ni 입자를 사용하였음에도 불구하고, 본 발명에 따른 실시예들의 경우, 은(Ag) 나노입자가 Ni 입자의 표면에 25wt% 이상, 많게는 50wt% 이상으로서, 높은 함량으로 코팅됨을 알 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 각 실시예 및 비교예에 따른 Ag 코팅 Ni 입자를 전극으로 적용하여 저항 특성(전기전도성) 및 부착성을 평가하였다.
- [0091] 구체적으로, 각 실시예 및 비교예에 따라 제조된 Ag 코팅 Ni 입자와, 별도의 Ag 입자를 1 : 4의 중량비율로 섞은 후, 폴리비닐리덴 용액에 혼합하여 페이스트를 얻은 다음, 이를 태양전기의 기관으로 사용되는 Si 웨이퍼에 도포하였다. 이후,  $800^\circ\text{C}$ 에서 2분간 고온 소결하여 전극을 형성한 후, 4 point probe method로 저항을 측정하였다. 그리고 전극의 단면저과 측정거리, 측정된 저항으로부터 비저항을 계산하였다.
- [0092] 또한, 전극 표면에 리본(구리에 주석, 아연, 은으로 구성된 solder막이 코팅된 구조로, 너비 2mm, 두께 0.2mm)을 다음과 같은 방법으로 부착한 다음, 부착성을 평가하였다.
- [0093]  $160^\circ\text{C}$ 로 유지되고 있는 hot plate에 전극이 형성된 Si 웨이퍼를 올려 놓고, 리본을 얹은 다음,  $460^\circ\text{C}$ 의 hot air를 불어넣어 주면서 3초간 부착시킨 후, 부착성을 측정하였다. 이상의 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

**표 2**

