



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월09일
 (11) 등록번호 10-1533565
 (24) 등록일자 2015년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0078604
 (22) 출원일자 2013년07월04일
 심사청구일자 2013년07월04일
 (65) 공개번호 10-2015-0005170
 (43) 공개일자 2015년01월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2013503260 A*
 KR1020130027634 A*
 KR1020100066511 A*
 KR1020120020343 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김문호
 대전광역시 유성구 엑스포로 501 청구나라아파트
 101-905
 변두진
 대전광역시 유성구 배울2로 78 대덕테크노밸리아
 파트 611-401
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 천현주

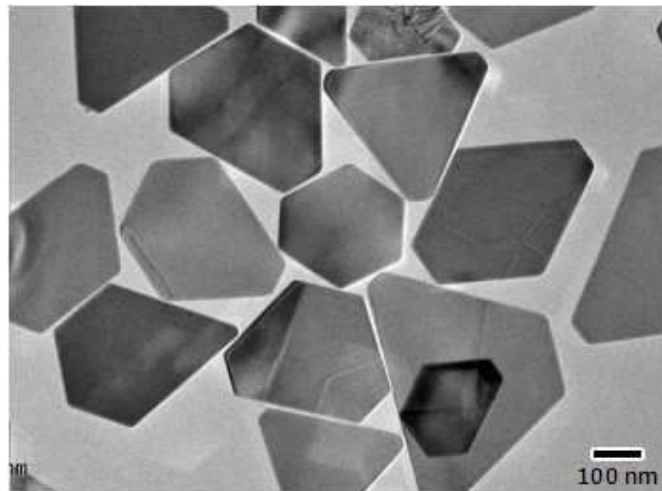
(54) 발명의 명칭 **중형비 조절이 가능한 고수율의 판상형 Ag 미세입자의 합성 방법**

(57) 요약

본 발명에 따르면, 은화합물, 환원제 겸 안정제로서 말단 히드록실기를 가지며 20,000~100,000의 분자량(Mw)을 갖는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 용매로서 쌍극성 비프로톤성 용매를 포함하는 반응혼합물을 단린 반응계에서 가열하는 것을 포함하는 판상형 Ag 미세입자의 제조방법이 제공된다.

본 발명에 따른 판상형 Ag 미세입자의 제조방법은 특수한 기기나 기법을 사용하지 않고 단일 단계의 액상 화학반응으로 진행되며, 대량생산이 가능하며, 공정파라미터를 조절함으로써 중형비 및 입자크기의 조절이 가능하며, 따라서 수득된 Ag 미세입자의 광학적 성질의 조절도 가능하다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

송시용

대전광역시 유성구 은구비남로 34 열매마을8단지
812-503

이종진

대전광역시 유성구 은구비남로 34 열매마을8단지
816-1402

이종배

대전광역시 유성구 엑스포로 448 206동 1305호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1306-B0
부처명	산업기술연구회
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	기관고유산업
연구과제명	소재평가 지원산업
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

은화합물, 환원제 겸 콜로이드 안정제로서 말단 히드록실기를 갖는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 유기용매를 포함하는 반응혼합물을 닫힌 반응계에서 가열하는 것을 포함하는 판상형 Ag 미세입자의 제조방법으로서,

전술한 환원제 겸 안정제로서 말단 히드록실기를 갖는 폴리비닐피롤리돈 (PVP)은 20,000~100,000의 분자량(Mw)을 가지고 은이온에 대해 1~40의 중량비로 사용되며, 전술한 유기용매는 쌍극성 비프로톤성 용매이고, 폴리올계 환원제를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는, 판상형 Ag 미세입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 판상형 Ag 미세입자의 제조방법:

i) 말단 히드록실기를 갖는 PVP를 포함하는 제 1 용액에 은화합물을 포함하는 제 2 용액을 첨가하여 반응혼합물을 제조하는 단계, 및

ii) 상기 반응혼합물을 외기와 차단한 상태에서 가열하는 단계.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전술한 쌍극성 비프로톤성 (dipolar aprotic) 용매는 N-메틸피롤리돈 (NMP), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸설폭사이드 (DMSO) 및 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC)로 구성된 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는, 판상형 Ag 미세입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전술한 Ag 미세입자는 크기가 10nm~10μm이고 판상형 입자의 비율이 95% 이상인 것을 특징으로 하는, 판상형 Ag 미세입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 또는 2 항에 있어서, 전술한 반응혼합물을 60 ~ 180℃의 온도에서 가열하는 것을 특징으로 하는, 판상형 Ag 미세입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 전술한 PVP의 은이온에 대한 중량비를 조절함으로써 판상형 Ag 미세입자의 종횡비(aspect ratio)를 조절하는 것을 특징으로 하는, 판상형 Ag 미세입자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 전술한 반응시간을 조절하여 판상형 Ag 미세입자의 크기를 제어하는 것을 특징으로 판상형 Ag 미세입자의 제조 방법.

청구항 8

입자크기가 10nm~10μm이고 판상형 입자의 비율이 95% 이상인 것을 특징으로 하는, 제 1 항에 따른 방법으로 제조된 판상형 Ag 미세입자.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 입자크기가 500nm~5μm이고, 종횡비가 20 이상인 것을 특징으로 하는 판상형 Ag 미세입자.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중형비의 조절이 가능한 관상형 Ag 미세입자의 합성 방법에 관한 것으로, 상세하게는 전구체인 은염과 콜로이드 안정제인 동시에 환원제인 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 을 포함하는 쌍극성 비프로톤성 용액을 닫힌 반응계에서 가열하여 관상형의 Ag 미세 입자를 매우 높은 수율(95% 이상)로 제조하는 방법 및 이에 의해 수득된 관상형 Ag 미세입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중형비가 높은 관상형 은(Ag) 미세입자는 높은 중형비로 인한 광학적인 특성 및 2D-구조의 넓은 접촉 표면적으로 인한 높은 투명전도성 필름소재나 단열필름 소재 등으로 인해 주목받고 있다. 관상형 은미세입자는 삼각형(nanoprism), 육각형(hexagonal) 또는 둥근형태(round, nanodisk)로 수득될 수 있다.

[0003] 관상형 Ag 입자의 제조방법은 최근 활발하게 발표되고 있지만, 단일 단계(single step)인 액상 합성법으로 중형비의 조절이 가능한 합성 방법에 대해서는 보고가 된 바가 많지 않다.

[0004] 한국특허출원 10-2010-0083910호에는 NH₄OH (착화합물형성제), 폴리비닐피롤리돈 (PVP)(두께 조절제) 및 PdCl₂ (촉매)를 첨가하여 은나노입자의 입도, 두께 및 형상을 제어하고, 환원제로서 H₂O₂ 및 용매로서 에틸렌글리콜을 사용하여 관상 은나노입자를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0005] 미국 와싱턴대학의 유난 시아 교수 그룹은 수용액에서 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 환원제로 이용하여 관상형 Ag 미세입자를 제조한 것을 보고하였다 (Adv. Mater. 2006, 18, 1745-1749). 하지만, 이 방법에 따르면 관상형 입자의 비율이 80%를 넘지 못하며 중형비를 조절하는 것은 거의 불가능하다.

[0006] 미국의 싱린 왕 그룹 (Hsing-Lin Wang, Los Alamos National Laboratory)에서는 PVP를 환원제로서 사용하여 관상형 Ag 미세입자를 제조할 수 있는 방법을 보고하였다 (J. Mater. Chem. 2011, 21, 2550). 하지만 이 방법은 스핀코팅(spin-coating) 방법을 이용하여, Ag 전구체와 PVP 고분자를 필름 상으로 제조한 후, 온도를 300℃ 정도로 높여서 PVP 고분자 매트릭스 안에서 Ag 나노입자를 합성하는 방법이므로 실질적인 단일 단계 합성법이라 할 수 없고, 제조되는 입자의 수율 또한 제시하고 있지 않다.

[0007] 벨기에의 지안 예(Jian Ye) 연구그룹은 정육면체 큐브 형태의 Ag 미세입자를 제조한 다음, 이온연마(ion milling) 기술에 의해 두께조절이 가능한 관상형 Ag 미세입자를 제조하는 방법을 보고하였다 (Nanotechnology, 2008, 19, 325702). 하지만 상기 문헌에 기재된 물리적 방법에 의한 이온연마(ion milling) 기법은 고가이며 간단하지 않은 절차를 통해 이루어질 뿐만 아니라 화학 합성법에 비해서 수율이 매우 낮다.

[0008] 이러한 상황에서, 관상형 Ag 미세입자를 효율적으로, 즉 단일단계 및 높은 수율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 관상형 입자의 중형비 (크기 및 두께의 비율)를 필요에 따라 조절할 수 있는 제조방법은 가치 및 유용성이 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 단일단계로 관상형 Ag 미세 입자를 높은 효율(95% 이상)로 제조할 수 있고, 관상형 입자의 중형비를 필요에 따라 조절할 수 있는 방법을 개발하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 은이온의 환원제 겸 안정제로서 말단 히드록실기를 갖는 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 사용하고, 용매로서 쌍극성 비프로톤성 용매를 사용하여 닫힌 반응계(closed reaction system)에서 액상 화학반응을 진행함으로써, 관상형 Ag 미세입자를 95% 이상의 높은 수율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 반응온도 및 PVP의 사용비율 및 농도 등의 공정 파라미터를 조절함으로써 입자크기 및 중형비를 조절할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 판상형 Ag 미세입자의 제조방법은 특수한 기기나 기법을 사용하지 않고 단일 단계의 액상 화학 반응으로 진행되며, 대량생산이 가능하며, 공정파라미터를 조절함으로써 입자크기 및 중형비의 조절이 가능하며, 따라서 수득된 Ag 미세입자의 광학적 성질의 조절도 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 반응 시간에 따라서 형성되는 판상형 Ag 미세입자들의 투과전자현미경 및 주사전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 2은 본 발명의 실시예 1에서 24 시간 반응시켜 형성되는 판상형 Ag 미세입자들의 저배율 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 2에서 제조된, 비교적 크기가 크고 두께가 적은, 중형비가 큰 판상형 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 비교적 크기가 크고 두께가 적은, 중형비가 큰 판상형 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 5 본 발명의 실시예 4에서 PVP의 분자량을 높은 것을 사용하여 제조한 비교적 크기가 크고 두께가 큰 판상형 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 5에서 150℃에서 1시간 만에 제조된 판상형 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 6에서 DMF 용액에서 제조된 판상형 Ag 미세입자의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 7에서 DMSO 용액에서 제조된 판상형 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 9은 본 발명의 비교예 1에서 Ag 미세입자들의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 10은 본 발명의 비교예 2에서 낮은 PVP 분자량을 사용하였을 때, 제조되는 판상형 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 11은 본 발명의 비교예 3에서 닫힌 공간이 아니라 열린 반응계에서 제조된 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 12는 비교예 4에서 물을 포함하는 용액 조건에서 제조된 Ag 미세입자의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.
- 도 13은 실시예에 의해서 제조된 중형비가 다른 판상형 Ag 미세입자의 LSPR 특성을 나타낸 흡광도 스펙트럼을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 첫 번째 목적은, 은화합물, 환원제 겸 콜로이드 안정제로서 말단 히드록실기를 갖는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 유기용매를 포함하는 반응혼합물을 닫힌 반응계에서 가열하는 것을 포함하는 판상형 Ag 미세입자의 제조방법을 제공하는 것으로서,
- [0014] 전술한 말단 히드록실기를 갖는 폴리비닐피롤리돈(PVP)는 20,000~100,000의 분자량(Mw)을 가지며 은이온에 대해 1~40의 중량비로 사용되고, 전술한 유기용매는 쌍극성 비프로톤성 유기용매인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 두 번째 목적은 입자크기가 10nm~10 μ m이고 판상형 입자의 비율이 95% 이상인 것을 특징으로 하는 판상형 Ag 미세입자를 제공하는 것이다.
- [0016] 구체적으로, 본 발명의 제조방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0017] i) 말단 히드록실기를 갖는 PVP를 포함하는 제 1 용액에 은화합물을 포함하는 제 2 용액을 첨가하여 반응혼합물을 제조하는 단계, 및
- [0018] ii) 상기 반응혼합물을 외기와 차단한 상태에서 가열하는 단계.
- [0019] 본 발명에 있어서, 말단 히드록실기를 갖는 폴리비닐피롤리돈은 콜로이드 안정제(colloidal stabilizer) 겸 환

원제로서역할을 하며, 분자량(Mw)이 20,000~100,000, 구체적으로는 22,000~90,000, 바람직하게는 25,000~80,000, 더욱 바람직하게는 27,000~70,000 일 수 있다. PVP의 분자량이 낮으면 반응속도가 빨라 판상형 Ag입자의 수율이 떨어지게 되고 입자 크기도 작아진다. PVP의 분자량이 크면 반응속도가 느리게 되어 판상형 Ag 입자의 수율이 많아지게 되지만 입자의 크기가 커지게 된다.

[0020] 전술한 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 은화합물의 은이온에 대해 1~40의 중량비, 구체적으로는 2~35의 중량비, 바람직하게는 3~30의 중량비, 더욱 바람직하게는 4~25의 중량비로 사용할 수 있다. PVP의 양이 너무 많으면 환원속도가 빨라져서 판상형 입자의 비율이 줄어들게 된다. 한편, 반응혼합물에서 PVP의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 전체 반응혼합물에 대하여 1~40wt%, 구체적으로는 2~35wt%, 바람직하게는 3~30wt%, 더욱 바람직하게는 4~25wt%의 양으로 사용될 수 있다.

[0021] 본 발명에서 쌍극성 비프로톤성 (dipolar aprotic) 용매로는 N-메틸피롤리돈 (NMP), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸설폭사이드 (DMSO) 및 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC)를 예시할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 판상형 Ag 미세입자는 크기가 10nm~10 μ m, 구체적으로는 15nm~8 μ m, 바람직하게는 20nm~6 μ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 μ m 일 수 있으며, 전체 미세입자 중에서 원하는 형태를 갖는 판상형 입자의 비율은 80% 이상, 구체적으로는 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상일 수 있다. 본 발명에 있어서, Ag 미세입자의 수율은 대개 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다.

[0023] 본 발명의 명세서에 있어서, 중형비가 높은 판상형 Ag 미세입자를 고수율로 제조한다는 것은 반응물에 대한 생성물의 수율이 높다는 것과 판상형 입자의 비율이 높다는 것을 둘다 의미하는 것일 수도 있다.

[0024] 본 발명에서 사용할 수 있는 은화합물은 특별히 한정되지 않지만, 상술한 용매에 용해될 수 있는 은화합물을 사용할 수 있다. 예를들면 AgNO₃, AgCl, CH₃CO₂Ag 및 AgClO₄ 로 구성된 군에서 선택되는 은화합물, 바람직하게는 AgNO₃를 사용할 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서, 반응혼합물을 가열하는 단계 (ii)는 바람직하게는 외기와 차단된 상태에서, 필요에 따라 질소, 아르곤, 네온 등과 같은 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 가열온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 60~180 $^{\circ}$ C, 구체적으로는 70~170 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 80~160 $^{\circ}$ C, 더욱 바람직하게는 90~150 $^{\circ}$ C의 온도에서 선택될 수 있다. 신속한 반응을 위해서는 높은 온도를 선택하는 것이 좋다.

[0026] 한편, 가열시간은 특별히 한정되지 않으며, 예를들면 0.5~48시간에서 적절하게 선택될 수 있다. 당업계 기술자는 가열온도 및 원하는 중형비 및 입자크기에 따라 가열시간을 적절히 조절하여 선택할 수 있을 것이다.

[0027] 일반적으로 "닫힌 반응계"는 "외부와 물질교류 또는 에너지흐름이 차단된 반응계"를 의미한다. 본 발명에서 "닫힌 반응계"는 "외부와 물질교류가 차단된 반응계"를 의미하며, 특별하게는 "외기와 차단된 상태"를 의미한다. "외기와 차단된 상태"란 반응계의 분위기가 외부 대기와 접촉이 차단된 상태를 의미하며, 예를들면, 반응용기를 두껍거나 마개로 밀봉함으로써 달성될 수 있다. 본 발명에 있어서, "외기와 차단된 상태"에서는 습기 및/또는 공기의 유입이나 유출이 차단 또는 방지되며, 최초로 반응계 내에 도입된 물질들만으로 반응이 진행되는데, 이는 반응계 내로 물이나 산소가 유입되면 판상형 입자의 수율이 낮아지기 때문이다.

[0028] 본 발명의 특징 중의 하나는, PVP의 은이온에 대한 중량비를 조절함으로써 판상형 Ag 미세입자의 중형비(aspect ratio)를 조절할 수 있으며, 반응시간(가열시간)을 조절함으로써 제조되는 판상형 Ag 미세입자의 크기를 제어할 수 있다. 따라서, 중형비 (Ag 미세입자의 크기/두께의 비율)가 적게는 2 이상인 판상 입자로부터, 중형비가 5 이상, 바람직하게는 7 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상인 판상입자들도 수득하는 것이 가능하다.

[0029] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 입자크기가 크면서도 높은 중형비를 갖는 판상형 Ag 미세입자를 수득할 수 있다. 예를 들면, 입자크기가 500nm 이상, 특별하게는 800nm 이상, 바람직하게는 1 μ m 이상 및 10 μ m 이하, 구체적으로는 8 μ m 이하, 바람직하게는 5 μ m 이고, 중형비가 15 이상, 특별하게는 20 이상, 바람직하게는 25 이상, 더욱 바람직하게는 30 이상의 중형비를 갖는 판상형 Ag 미세입자를 높은 수율 (또는 비율)로 수득할 수 있다.

[0030] 더나가서, 전술한 Ag 미세입자의 중형비 및 크기의 조절을 통해서 Ag 미세입자의 광학적 성질을 조절할 수 있는데, 예를들면 Ag 미세입자 LSPR 피크를 튜닝(tuning)하는 것이 가능할 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어서, 반응혼합물 중에서 은화합물에서 유래하는 은이온 (Ag⁺)은 용매에서 말단 히드록실기를 갖는

PVP에 의해 천천히 환원된다. 은이온(Ag^+)을 환원시켜 Ag 미세입자를 합성할 때, 강력한 환원제를 사용하면 은(Ag) 원자가 매우 빠른 속도로 생성되기 때문에 열역학적으로 안정한 다결정구조를 갖는 알갱이(multiply twinned particle) 또는 단결정의 육팔면체(cuboctahedron) 입자들이 생성되지만, 환원력이 약한 환원제를 사용하여 원자의 생성을 매우 천천히 이루어지게 하면 반응속도론적 제어 시스템(kinetically controlled system)이 가능하여 판상형의 미세입자들을 제조하는 것이 가능해진다.

[0032] 본 발명에서는 반응용매로서 쌍극성 비프로톤성 용매, 예를 들면 N-메틸피로리돈(NMP), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAC) 등을 사용한다. 이들 용매들은 천연 및 합성 수지, 왁스, 페인트 등에서 상업적으로 널리 사용되는 용매로서, PVP를 잘 녹일 수 있기 때문에, PVP가 은이온(Ag^+)을 환원시키는 속도를 조절하여 핵생성 속도 및 입자성장 속도를 더욱 천천히 제어할 수 있기 때문에 판상형 Ag 미세입자를 매우 높은 수율로 합성하는 것이 가능하다.

[0033] 상술한 바처럼, 본 발명의 제조방법은 단단계 또는 특수한 기기설비를 필요로 하는 것이 아니라, 단일 단계(single step)로 판상형의 Ag 미세입자를 매우 높은 수율(95% 이상)로 제조할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 제조방법은 화학적 합성법이기에 때문에 대량 또는 대규모 합성(bulk scale)이 가능하다.

[0034] 한편, 판상형 Ag 미세입자는 국소표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance)이 혈액 및 연부조직(soft tissue)의 투명대역(transparent window)인 적외선 영역에서 피크를 가지기 때문에, 의용생체공학(biomedical) 영역에서 활용가능성이 높고, 두께가 얇고 면이 넓은 특성으로 인해서 배리어(barrier) 특성을 구현하기 위한 코팅재료 또는 투명전도성 필름 제조용 소재로서 활용될 수 있다.

[0035] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 균일한 크기의 Ag 미세입자를 제조하기 위해서는 은이온, 폴리비닐피롤리돈 및 용매를 포함하는 반응혼합물을 교반하에 가열하는 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명에 따르면, 반응시간, 은이온에 대한 PVP의 중량 비율, 반응혼합물에서의 PVP의 농도 등과 같은 공정 파라미터를 조절함으로써 판상형 Ag 미세입자의 크기 및 종횡비를 제어할 수 있으며, 이와 같은 형태 조절을 통해서 제조되는 Ag 미세입자의 광학적 성질(LSPR) 또한 함께 조절할 수 있다. 예를 들면 입자들의 광학적 성질인 LSPR 특성은 입자의 크기 및 종횡비에 따라서 다른 흡광 피크를 갖는다(도 13 참조).

[0037] 이하 본 발명의 내용을 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하기로 한다. 다만 이들 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시되는 것일 뿐 본 발명의 권리 범위가 이들 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다. 하기 실시예에서 입자크기 및 두께는 평균입자크기 및 평균입자두께인 것으로도 이해될 수 있는데, 여기서 평균입자크기 및 평균입자두께는 입자의 50% 이상, 특별하게는 60%, 바람직하게는 70% 이상이 $\pm 30\%$ 편차, 특별하게는 $\pm 20\%$ 편차 범위 내의 크기 및 두께를 갖는다는 것을 의미한다. 예를들면 입자의 평균크기가 100nm이며, 입자의 50% 이상이 80~120 nm의 크기를 갖는 것을 의미할 수 있다.

[0038] 실시예 1 : 반응시간에 따른 판상형 Ag 미세입자의 형상 변화

[0039] 밀봉가능한 20 mL 바이알에 교반용 자석막대, 8 mL의 N-메틸피로리돈(NMP) 및 1.87 g의 폴리비닐피롤리돈(분자량 29,000)을 도입하였다. 여기에 농도 188 mM의 $AgNO_3$ /NMP 용액 3mL를 유리 피펫으로 신속히 도입한 후 두껍(cap)을 닫아 밀봉하고, 100°C에서 정해진 가열시간 동안 가열하였다.

[0040] 정해진 가열시간이 경과하면, 반응을 종료하고, 용액을 원심분리하고, 수득된 침전물을 증류수에 재분산시켜 원심분리로 세척하고, 이러한 원심분리에 의해 세정을 3차 증류수로서 3회 더 수행하여 판상 은미세입자를 회수하였다.

[0041] 회수된 판상 은미세입자의 형태 및 결정구조는 주사전자현미경 및 투과전자미경을 통해 관찰하였다(도 1 참조).

[0042] 도 1은 가열시간이 각각 1시간, 3시간, 6시간, 12시간, 18시간 및 24시간일 때에 수득된 은미세입자의 형상 및 크기를 보여주는데, 실시예 1에서 제조된 은미세입자의 대부분(구체적으로는 70% 이상)은 판상형을 가지는 것을 확인할 수 있다. 가열시간(반응시간)에 따른 은미세입자의 크기(직경×두께)는 1시간: 51nm×8nm(종횡비 6.4), 3시간: 79nm×13nm(종횡비 6.1), 6시간: 183nm×29nm(종횡비 6.3), 12시간: 210nm×41nm(종횡비 5.1), 18시간: 206nm×59nm(종횡비 3.5) 및 24시간: 213nm×63nm(종횡비 3.4)이었다.

[0043] 도 2는 가열시간(반응시간)이 24시간 이상일 때에 수득된 은미세입자의 저배율 투과전자현미경 사진으로서, 실질적으로 모든 은미세입자가 판상형임을 보여준다.

[0044] 실시예 2 : 입자 크기가 크고 얇은 판상형 Ag 미세입자 합성

[0045] 8 mL의 NMP, 3.74g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.

[0046] 도 3은 결과된 Ag 미세입자의 형태 및 결정구조를 보여주는 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 매우 크고 두께가 얇은 판상형 Ag 미세입자가 합성되었음을 확인할 수 있다 (크기: 255nm, 두께: 29nm, 종횡비: 8.8).

[0047] 실시예 3 : 크기가 작고 두꺼운 판상형 Ag 미세입자 합성

[0048] 8 mL의 NMP, 0.47g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.

[0049] 도 4는 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 두께가 두꺼운 판상형 Ag 미세입자가 합성되었음을 확인할 수 있다 (크기: 약 119nm, 두께: 60nm 이상, 종횡비: 2.0).

[0050]

[0051] 실시예 4 : 크기가 크고 두꺼운 판상형 Ag 미세입자 합성

[0052] 8 mL의 NMP, 1.87g의 PVP (분자량 55,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.

[0053] 도 5는 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 입자 크기가 크고, 반응이 느리게 진행되어 두꺼운 Ag 미세입자가 생성됨을 확인할 수 있다.

[0054] 실시예 5 : 짧은 시간 동안 고온에서 판상형 Ag 미세입자 합성

[0055] 8 mL의 NMP, 1.87g의 PVP (분자량 55,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 150℃에서 1시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.

[0056] 도 6는 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 비교적 두껍고 중간 크기의 판상형 Ag 미세입자가 높은 수율로 1시간 만에 얻어짐을 보여준다.

[0057] 실시예 6 : 입자 크기가 매우 크고 얇은 판상형 Ag 입자 합성

[0058] 8 mL의 DMF (N,N-디메틸포름아미드), 3.74g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.

[0059] 도 7은 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 매우 크고 두께가 얇은 판상형 Ag 미세입자가 합성되었음을 확인할 수 있다 (크기: 1 μm 이상, 두께: 40 nm, 종횡비: 25 이상).

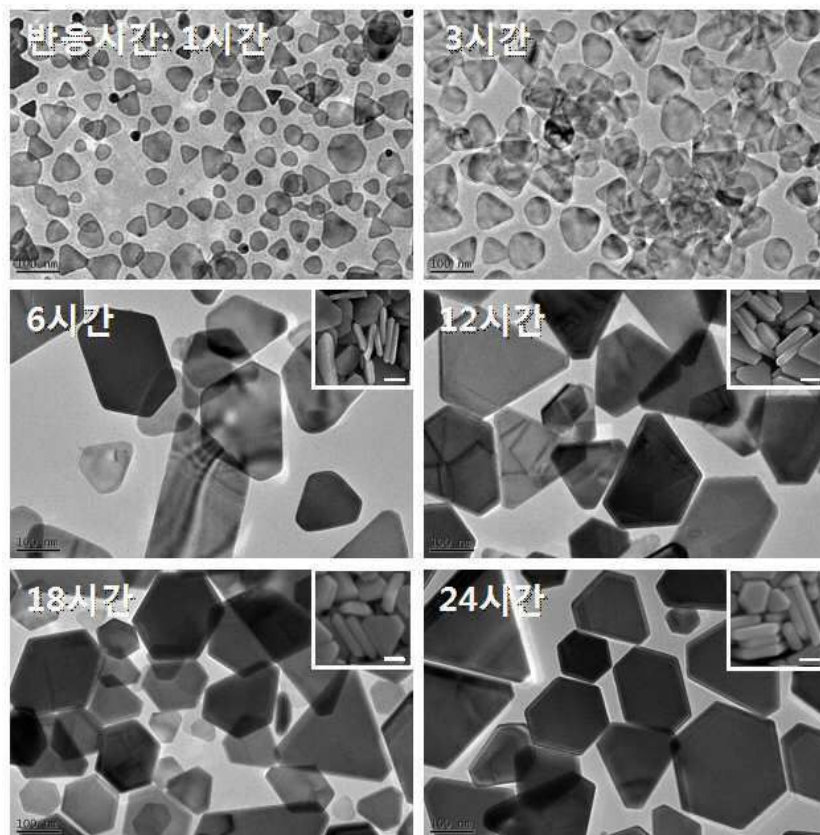
[0060] 실시예 7 : 입자 크기가 매우 크고 얇은 판상형 Ag 입자 합성

[0061] 8 mL의 DMSO (디메틸설폭사이드), 3.74g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/DMSO 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.

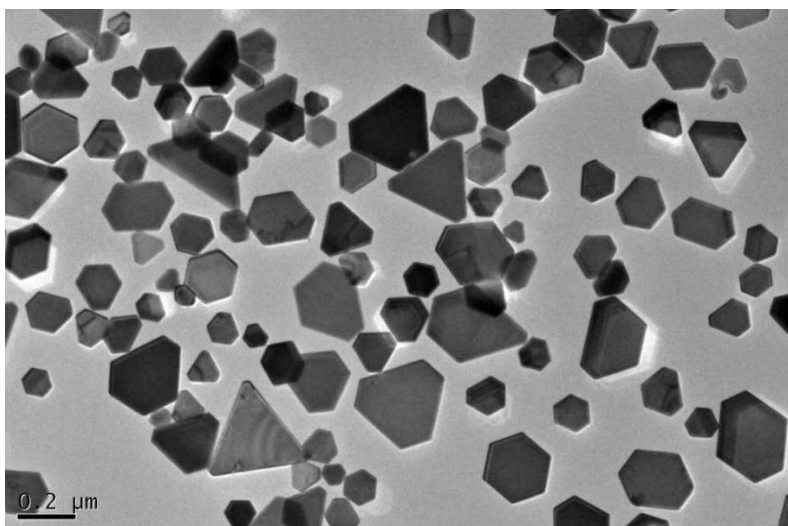
- [0062] 도 8은 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 200 nm 이하의 두께가 조금 두꺼운 판상형 Ag 미세입자가 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0063] 비교예 1 : NMP가 아니라 수용액 상에서 제조된 미세입자
- [0064] 8 mL의 H₂O, 1.87g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/H₂O 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.
- [0065] 도 9는 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 판상 형태도 존재하지만 수율이 매우 적고 원형의 입자들이 대부분임을 확인할 수 있다.
- [0066] 비교예 2 : 분자량이 작은 PVP를 사용한 경우
- [0068] 8 mL의 NMP, 1.87g의 PVP (분자량 10,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.
- [0069] 도 10은 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 입자 크기가 작고(약 48 nm), 반응이 빨리 진행되어 판상형 입자의 수율이 그리 크지 않음을 확인할 수 있다.
- [0070] 비교예 3 : 닫힌 공간이 아니라 open된 공간일 경우
- [0071] 8 mL의 NMP, 3.74g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/NMP 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 두경으로 밀봉하지 않고 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.
- [0072] 도 11은 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 판상형 입자의 수율은 그리 높지 않음을 알 수 있다.
- [0073] 비교예 4 : 수용액을 부분적으로 첨가할 경우
- [0074] 8 mL의 DMF (N,N-디메틸포름아미드), 1.97g의 PVP (분자량 29,000) 및 3mL의 AgNO₃/H₂O 용액 (농도 188 mM)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 처리하여 Ag 미세입자를 회수하였다.
- [0075] 도 12는 결과된 Ag 미세입자의 주사전자현미경 및 투과전자미경 사진으로서, 판상형 입자의 수율은 그리 높지 않음을 알 수 있다.

도면

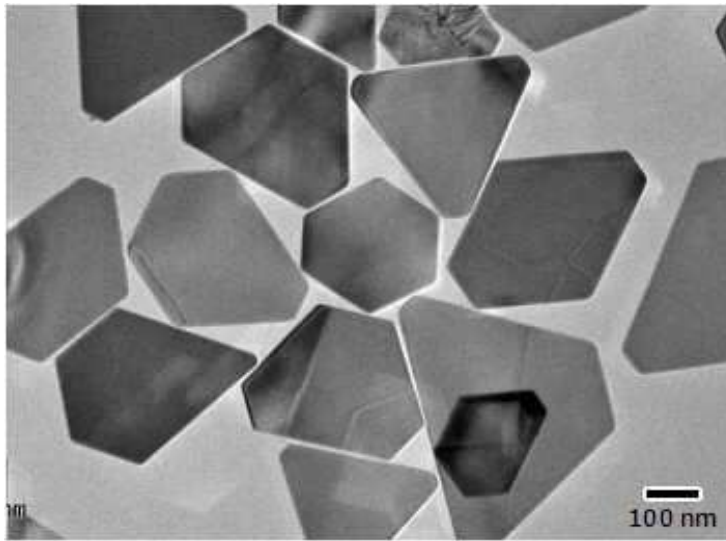
도면1



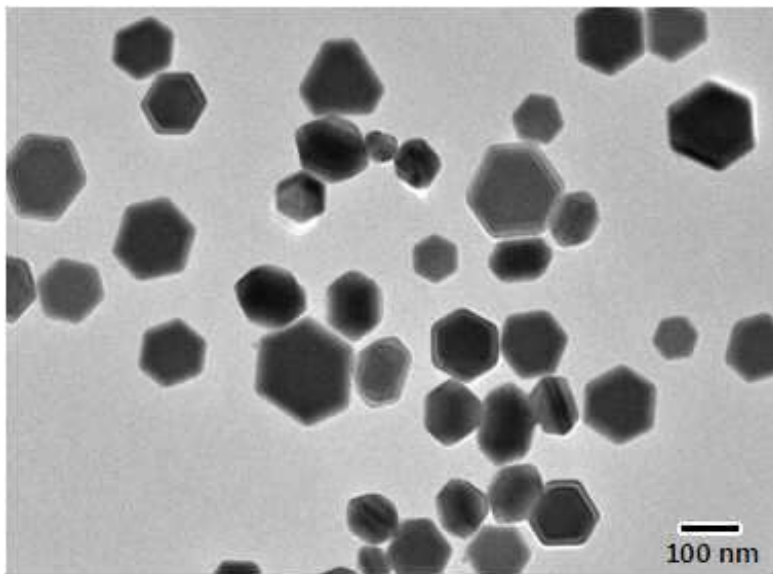
도면2



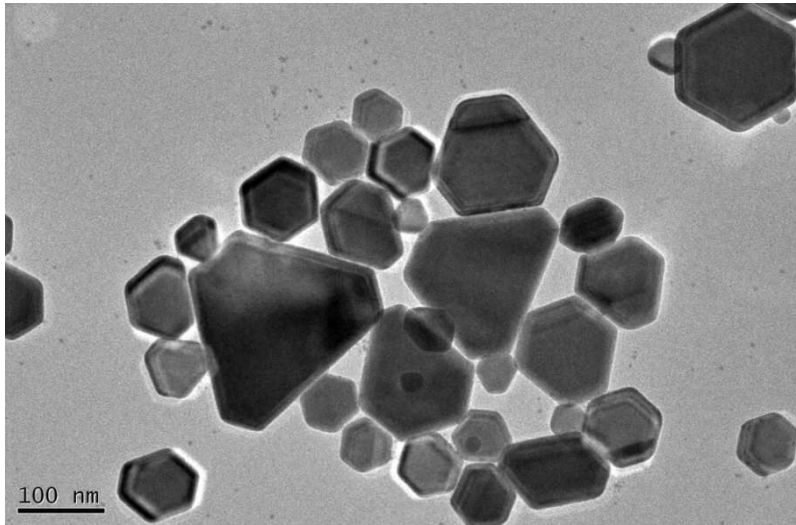
도면3



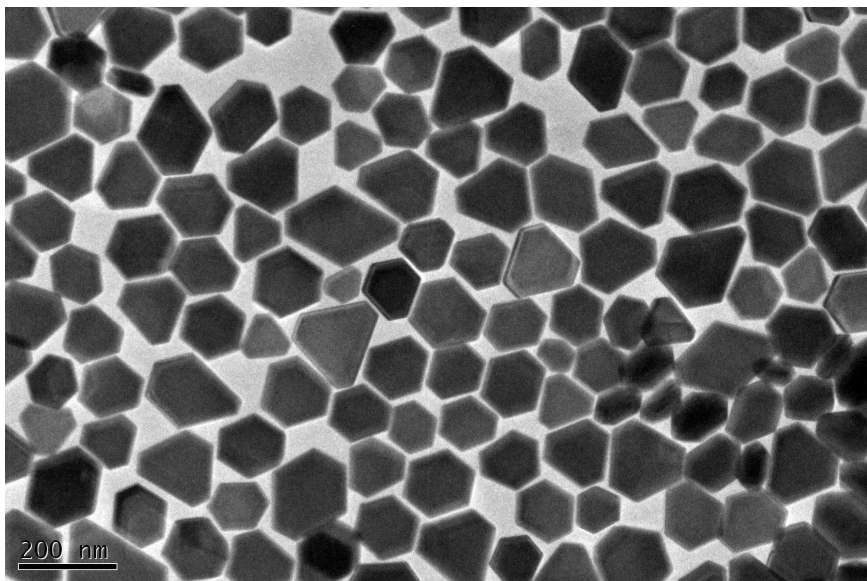
도면4



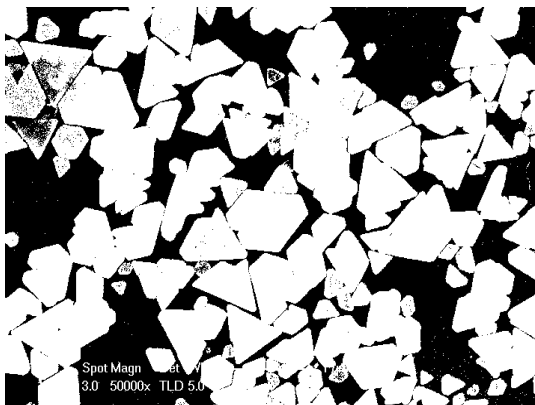
도면5



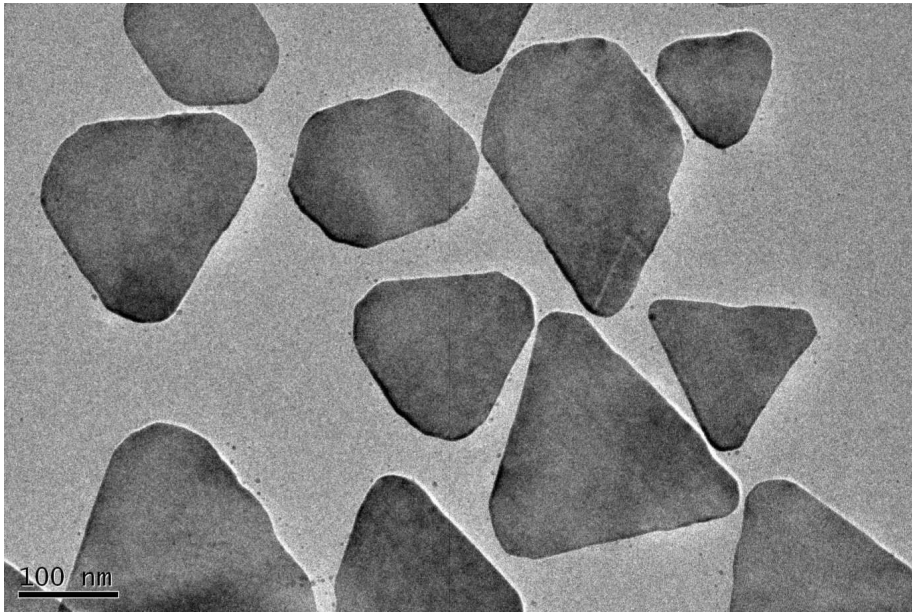
도면6



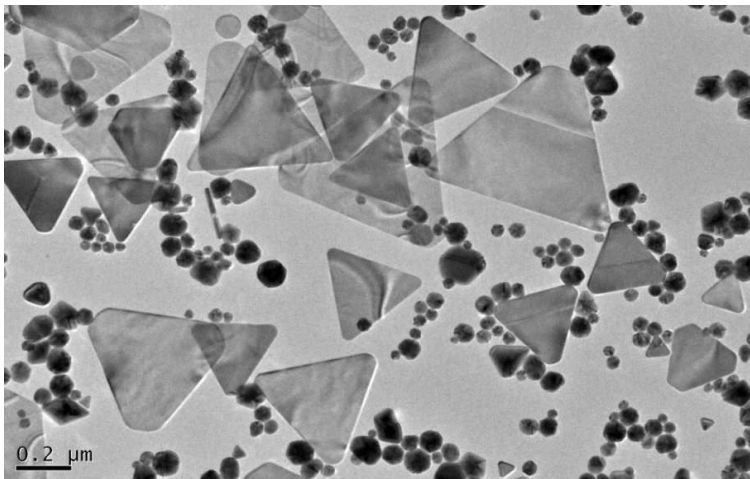
도면7



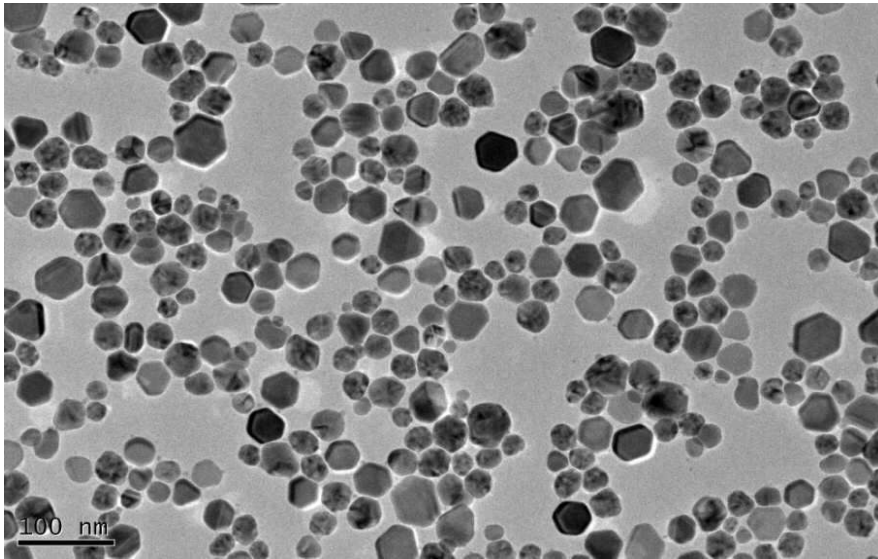
도면8



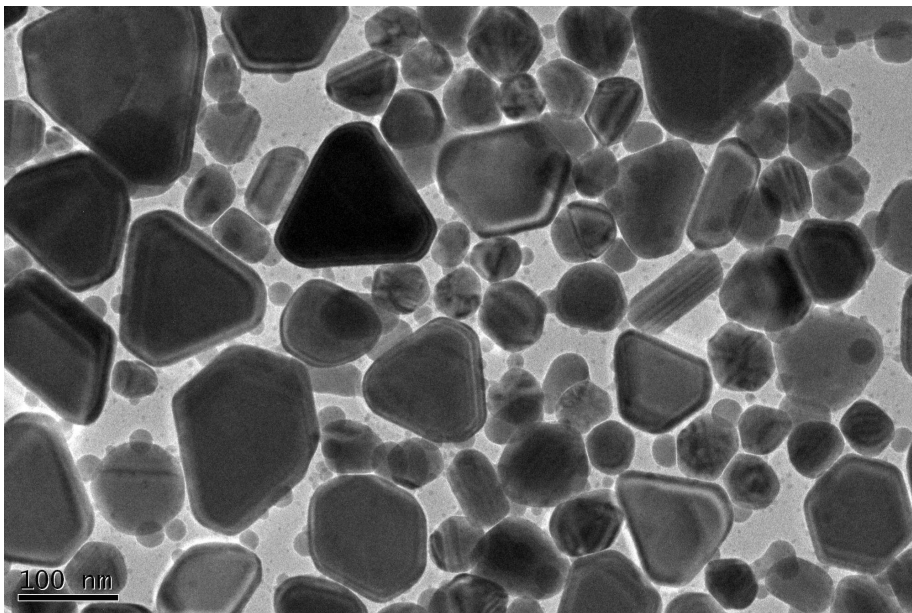
도면9



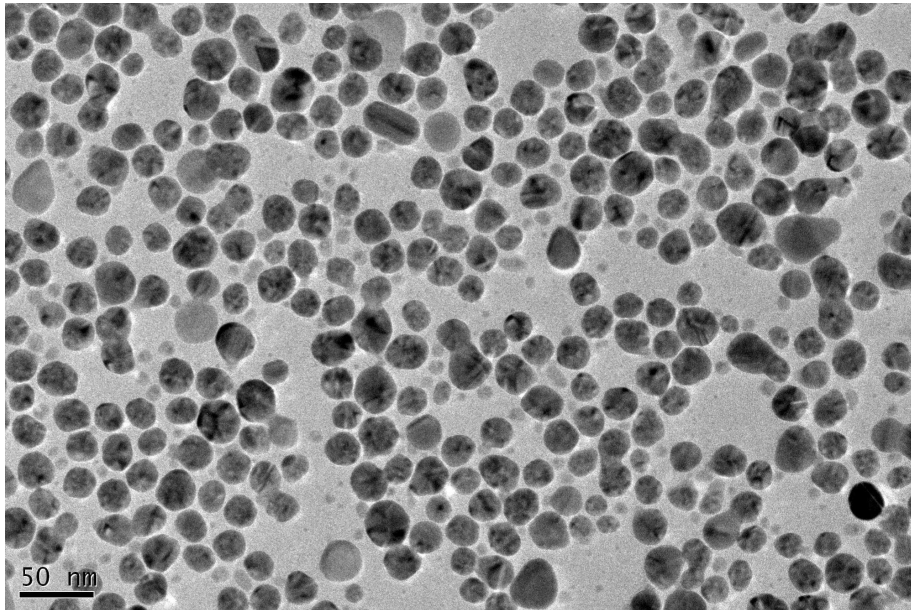
도면10



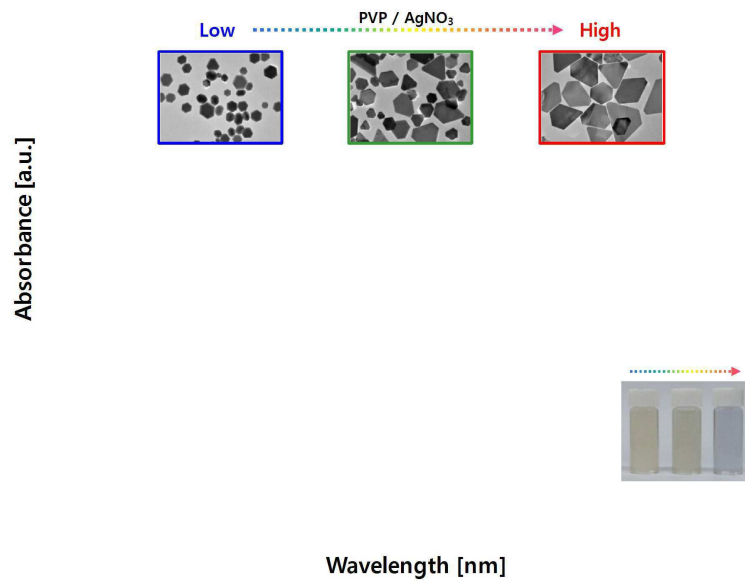
도면11



도면12



도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 【0012】 7번째 줄

【변경전】

도 4는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 비교적 크기가 크고 두께가 적은

【변경후】

도 4는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 비교적 크기가 작고 두께가 큰

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제4항

【변경전】

제 1 항에 있어서, 전술한 Ag 미세입자는 크기가 10nm~10mm이고 판상형 입자

【변경후】

제 1 항에 있어서, 전술한 Ag 미세입자는 크기가 10nm~10 μ m이고 판상형 입자