

## 폐동분으로부터 화학환원법에 의한 Cu 미립자 제조

김윤도 · 송기창<sup>†</sup> · 송종혁\*

건양대학교 화공생명학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
\*(주)리싸이텍코리아 부설연구소  
330-872 충남 천안시 동면 화덕리 106-1  
(2007년 7월 24일 접수, 2007년 8월 24일 채택)

## Preparation of Copper Fine Particles from Waste Copper by Chemical Reduction Method

Yoon-Do Kim, Ki Chang Song<sup>†</sup> and Jong-Hyeok Song\*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26, Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

\*Recytech Korea Co. Ltd., Annex Research Institute, 106-1, Hwaduok-ri, Dong-myun, Cheonan, Chungnam 330-872, Korea

(Received 24 July 2007; accepted 24 August 2007)

### 요 약

화학환원법을 이용하여 폐동분 수용액에 환원제인 hydrazine을 첨가하여 0.11~0.64  $\mu\text{m}$  크기의 Cu 미립자를 제조하였으며, 이 과정 중 hydrazine의 첨가량이 얻어진 분말의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 분말합성 과정 중 분산제인 polyvinyl alcohol(PVA) 또는 polyvinyl pyrrolidone(PVP) 첨가가 분말의 물성에 미치는 영향도 조사하였다. 1 M 농도의 폐동분 수용액에 hydrazine이 0.8 mol, 1.0 mol 첨가된 경우에는 Cu와 Cu<sub>2</sub>O의 혼합물을 나타내어 순수한 Cu 분말을 생성하지 못했다. 반면 적당량의 hydrazine(1.2 mol)이 첨가된 경우에는 순수한 Cu 분말이 생성되었다. 또한 얻어진 Cu 분말의 평균크기는 hydrazine과 분산제의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 한편 분말의 응집을 억제하는 분산제로서 PVA의 사용이 PVP 보다 더욱 효과적이었다.

**Abstract** – Copper fine particles, ranging from 0.11  $\mu\text{m}$  to 0.64  $\mu\text{m}$  in average size, were prepared by a chemical reduction method using hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) as a reduction agent in waste copper solutions. The effect of the amount of hydrazine addition was investigated on the properties of the obtained powders. Also, the effect of the addition of dispersing agents [Polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl pyrrolidone (PVP)] during particle synthesis was studied. The powders, obtained from 1 M waste copper solutions, showed the mixtures of Cu and Cu<sub>2</sub>O crystals at low hydrazine addition amounts of 0.8 mol and 1.0 mol, while those exhibited pure Cu crystals at adequate hydrazine addition amount of 0.12 mol. The average size of the Cu powders decreased with increasing the concentrations of hydrazine and dispersing agents. The addition of PVA to the solutions as a dispersing agent was more effective than that of PVP in preventing the aggregation of particles.

Key words: Chemical Reduction, Cu Fine Particles, Waste Copper, PVA, PVP, Hydrazine

### 1. 서 론

Cu 미립자는 적층 콘텐서, 후막 IC 콘텐서, 저온소성 다층기판, AIN 기판, 페라이트 등 전자 부품의 전극소재 및 전자파 차폐제로 사용되고 있으며, 최근 전자 부품의 제조 원가를 낮추기 위한 도전성 paste의 대체 재료로 많은 관심이 집중되고 있다. 도전성 paste는 도전성 금속 분말과 유기 바인더로 구성되어 있으며, 이중 금속 분말이 70~80 wt%를 차지하고 있어 금속 분말은 도전성 paste의 전

기적 특성을 결정짓는 매우 중요한 구성요소이다[1].

전극재료용 도전성 paste로 Cu 미립자를 사용하기 이전에는 Ag 또는 Ag-Pd와 같은 귀금속 분말을 이용한 paste가 많이 사용되어 왔다. 그러나 Ag paste는 이온 migration 현상 때문에 회로의 폭 및 간격이 10  $\mu\text{m}$  이하인 극세선 회로의 제조에 한계를 보이고, Ag-Pd 계 paste는 Pd의 산화에 의해 회로기판과의 접착성 및 전도율이 저하되어 인쇄회로의 신뢰성을 저하시키며, 고가라는 단점을 가지고 있다[2]. Cu 미립자는 우수한 도전성을 갖고 있으며, 이온 migration의 우려가 없고, 기판과의 젖음성 및 접착성이 우수하며, 열전도도가 우수하여 방열효과가 크고, 경제성이 높다는 장점을 갖고 있어 최근 전

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

극재료용 귀금속 paste의 대체 재료로 기대되고 있다[1]. 전극재료용 귀금속 paste에 요구되는 Cu 미립자는 일반적으로 크기가 0.1~10  $\mu\text{m}$  범위이고, 구상이며 입도분포가 매우 좁고 균일해야 한다[3].

Cu 미립자를 제조하는 방법으로 전기폭발법과 화학환원법이 가장 널리 적용되고 있다. 증발 응축법의 일종인 전기폭발법은 대량생산이 가능하나, 입자 크기의 제어가 어렵고 장치 비용이 비싸다는 단점이 있다. 반면 액상법의 일종인 화학환원법은 응집에 의한 입자의 크기 및 형태 제어가 쉽지 않으나, 대량생산이 가능하며, 비교적 입도분포가 좁은 미립자를 제조하기가 용이하다고 알려져 있다[2].

화학환원법은 출발물질인 금속염에 환원제를 첨가하여 강력한 환원반응에 의해서 금속분말을 생성하는 방법이다[4-5]. 여기에 사용되는 환원제로서 hydrazine, sodium borohydride 등이 주로 사용되고 있다. 지금까지 여러 연구자들에 의해 화학환원법에 의해 Cu 미립자가 제조되었다. Yu 등[1]은  $\text{CuSO}_4$  수용액에 환원제인 hydrazine을 첨가하여 평균 입경이 0.8  $\mu\text{m}$ 인 Cu 미립자를 합성하고, 미립자가 형성되는 반응 메커니즘에 대해 보고하였다. 또한 Yoon 등[3]은  $\text{CuCl}_2$  수용액에 환원제인 hydrazine을 첨가하여 평균 입경이 0.2~0.5  $\mu\text{m}$ 인 Cu 미립자를 제조하였다. 한편 Ahn 등[6]은  $\text{CuO}$ 를 증류수와 혼합하여 슬러리화한 다음, 환원제인 hydrazine을 사용하여 용액 중에서 Cu 미립자를 제조하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 출발물질로서 위의 연구에서 사용되었던 구리염을 사용하지 않고 인쇄회로기판(printed circuit board)의 절단 공정에서 발생하는 폐동분을 사용하였다. 먼저 폐동분을  $\text{HNO}_3$ 로 용해시켜  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 제조한 후 NaOH를 첨가시켜  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$  침전물을 얻었으며, 그 후 이것을 hydrazine으로 환원시켜 Cu 미립자를 제조하였다. 이렇게 얻어진 분말은 크기가 크고 응집이 심하며 입도분포가 균일하지 못하므로, 분산제인 PVA(polyvinyl alcohol) 또는 PVP(polyvinyl pyrrolidone)를 첨가하여 분말들끼리의 응집을 방지하여 균일 크기의 분말을 제조하였다. 본 연구에서는 위의 과정 중 hydrazine 첨가량에 따른 미립자의 크기 변화와 분산제인 PVA와 PVP가 Cu 미립자 물성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 화학환원법을 이용한 Cu 미립자 제조

본 실험에서는 출발물질로 폐동분(Cu 순도 80 wt%)을 사용하였다. 여기서 폐동분은 (주)두산전자의 인쇄회로기판(printed circuit board)의 절단 공정에서 발생하는 폐동분을 사용하였다. 폐동분 중의 Cu의 순도는 ICP-OES(Perkin Elmer, Otima 2000DV) 분석과 건식 분석과의 비교로부터 결정되었다. 실험절차를 설명하면 먼저 상온에서 폐동분 0.1 mol(7.9 g)에  $\text{H}_2\text{O}$  0.1 l와  $\text{HNO}_3$ (Duksan, 67%) 5 mol(47 ml)을 첨가하여 폐동분을 완전 용해한 뒤 여과과정을 거쳐 1 M 농도의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 제조하였다. 이때 폐동분 중의 잔여분 20 wt%는 질산에 용해되지 않는 유기물로서 여과과정에 의해 제거되었다. 이 용액을 1시간 동안 교반한 뒤 NaOH(Duksan, 96%) 일정량을 첨가하면 중화반응이 일어나 침전물이 얻어지게 된다. 그 후 환원제인 hydrazine(Aldrich, 98%) 적당량을 첨가하면 환원반응이 진행되면서 Cu 분말이 생성되게 된다. 이를 상온에서 30분 동안 안정화시킨 후 여과 및 세척 과정을 거쳐 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조시킨 후, 막자사발로 분쇄하여 최종 Cu 미립자를 제조하였다. 이상의 실험 방법을 Fig. 1로 나타내었다.

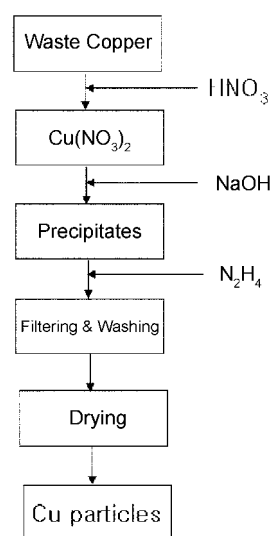


Fig. 1. Flow diagram for preparation of copper fine particles by chemical reduction method.

### 2-2. 분산제 첨가에 의한 Cu 미립자 제조

먼저 위와 같은 방법으로 폐동분 0.1 mol을 질산 수용액에 용해시킨 후, 분산제인 polyvinyl alcohol(PVA, Aldrich, 80% hydrolyzed) 또는 polyvinyl pyrrolidone(PVP, Kanto Chemical, Mw 13,000) 일정량을 용해시켜 1 M 농도의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 제조하였다. 이때 분산제의 첨가량이 많을 경우(폐동분 0.1 mol에 대해 분산제 0.20 g 이상) 발열반응이 심해져 Cu 분말의 제조가 불가능하였다. 그 후 이 수용액에 4 mol의 NaOH를 서서히 첨가하여 침전물을 얻은 후 1.2 mol의 hydrazine을 첨가하여 환원반응을 진행시켜 Cu 분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 분말을 상온에서 30분 동안 안정화시킨 후 여과와 세척 과정을 거쳐 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조시킨 후, 막자사발로 분쇄하여 최종 Cu 미립자를 제조하였다.

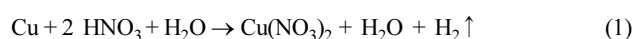
### 2-3. 분말의 특성 분석

분말의 합성 과정 중 폐동분 수용액에 첨가된 NaOH 첨가량 변화에 따른 용액의 pH 변화를 알아보기 위해 pH meter(Neomet pH/ISE Meter, pH-250L)를 사용하였다. 얻어진 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기(HR-XRD, x'pert Pro MRD)를 사용하여 분석하였다. 또한 분말의 모양, 크기 및 분포상태는 주사전자현미경(SEM, Hitachi, FE-SEM s-4300)을 사용하여 분석하였고, Cu 분말의 순도 분석은 EDX(Hitachi, FE-SEM s-4300)를 사용하였다. 한편 정확한 입자 크기를 분석하기 위해 레이저 회절 입도 분석기(Sympatec GmbH, HELOS/RODOS)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 환원제 첨가량이 Cu 미립자의 물성에 미치는 영향

폐동분을 출발 물질로 하여  $\text{HNO}_3$  수용액에 용해시킨 후 여과과정에 의해 폐동분 중의 유기물을 제거하면, 다음 식 (1)과 같은 반응에 의해  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 가 얻어지게 된다.



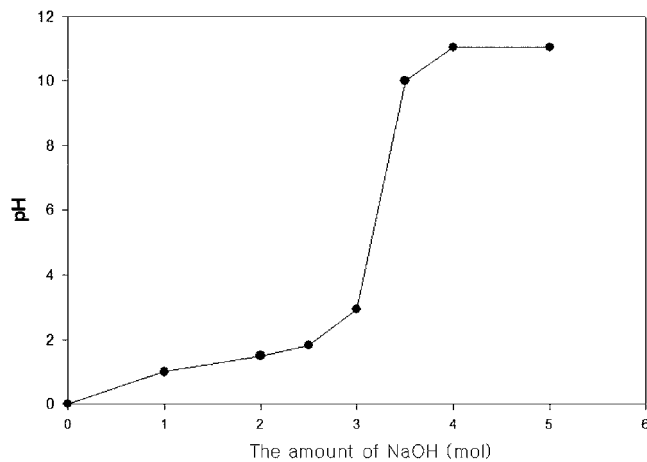


Fig. 2. Change in pH of the solution with the amount of NaOH addition.

이  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 환원제인  $\text{N}_2\text{H}_4$ 의 다양한 양을 첨가하여도 환원반응에 의한 Cu 분말의 석출이 일어나지 않았다.  $\text{N}_2\text{H}_4$ 를 첨가함에도 불구하고, Cu 분말이 석출되지 않은 이유는  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 초기 pH가 약 0.8로 강산성을 나타내어 Cu의 환원반응이 진행되지 않는 것으로 판단된다. Goia와 Matijevic은[7]  $\text{HAuCl}_4$  수용액으로부터 금 미립자 제조에 관한 연구에서 환원반응 전의 수용액의 pH가 환원 석출되는 금 미립자의 생성 및 입경에 큰 영향을 준다고 주장하였고, 그 이유를 NaOH의 첨가에 따른 금 수산화물의 구조 및 환원력 변화로 설명하고 있다. 본 연구에서는  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 pH를 상승시켜 Cu 분말을 석출시킬 목적으로 1 M 농도의 수용액에 여러 양의 NaOH를 첨가하였는데, NaOH 첨가량에 따른 수용액의 pH 변화를 Fig. 2로 나타내었다. NaOH 첨가량을 증가시키며 따라 수용액의 pH는 초기 0.08에서 급격히 증가하여 NaOH 첨가량 4 mol에서 수용액의 pH는 11로 평형 값을 이루었다.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 NaOH를 첨가 시 수용액은 파란색에서 검정색으로 색상이 변하며, 검정색의 침전물이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 1 M 농도의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 NaOH 4 mol을 첨가하여 얻어진 침전물을 100 °C에서 건조하여 회절각 10°~70° 범위에서 X-선회절 분석을 한 결과이다. 분석 결과 침전물은  $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ 의

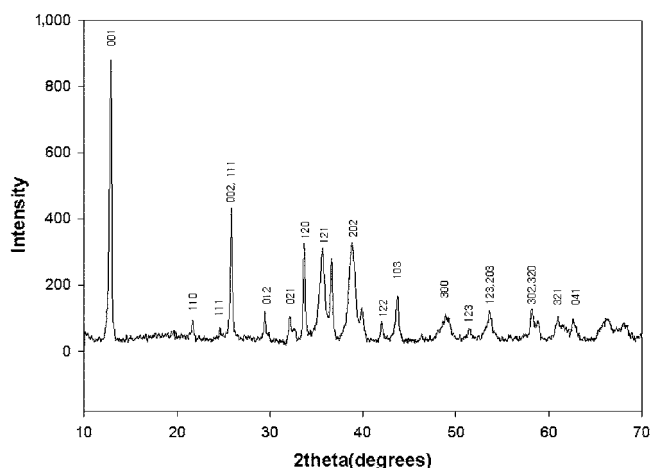


Fig. 3. XRD patterns of precipitates obtained.

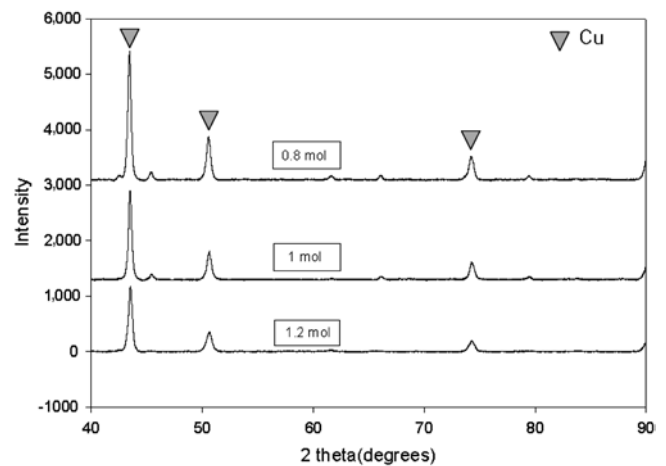
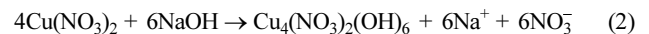


Fig. 4. XRD patterns of copper fine particles prepared with different amounts of  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

순수한 결정 피크를 나타냄을 알 수 있다[8]. 따라서  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 NaOH를 첨가하면 아래 식 (2)와 같은 반응에 의해 질산구리 수산화물이 생성됨을 알 수 있다.



위의 반응에 의해 형성된 질산구리 수산화물 수용액에 다양한 양의 hydrazine을 첨가하여 환원반응을 진행하였다. Fig. 4는 hydrazine의 양을 각각 0.8 mol, 1.0 mol, 1.2 mol로 달리하여 제조된 분말을 100 °C에서 건조하여 회절각 40°~90° 범위에서 X-선회절 분석을 한 결과로 세 경우 모두 Cu 결정이 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 hydrazine의 첨가량이 상대적으로 적은 0.8 mol, 1.0 mol인 경우에는 45°, 66°, 80°에서의 피크에 기인된  $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$  결정과 66°에서의  $\text{Cu}_2\text{O}$  결정으로 인한 불순물이 함유되어 있는 것을 알 수 있으나, 적정량의 hydrazine이 첨가된 1.2 mol의 경우에는 순수한 Cu 결정만이 존재함을 알 수 있다. 이상의 결과는 Fig. 6의 EDX 결과와 잘 일치한다. 이상의 결과로부터 식 (2)에 의해 얻어진  $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ 는 hydrazine에 의해 아래 식 (3)과 같은 환원반응으로 Cu 미립자를 생성함을 알 수 있다.

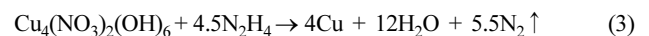


Fig. 5는 hydrazine의 첨가량 변화에 따라 생성된 분말의 미세구조를 나타낸 SEM 측정 결과로, hydrazine 첨가량이 각각 0.8 mol, 1.0 mol, 1.2 mol인 분말의 입자 크기는 대략 0.64 μm, 0.56 μm, 0.50 μm이며 입자들이 모두 둥근 형상을 보이는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 hydrazine의 첨가량이 많아질수록 입자의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 hydrazine의 첨가량을 각각 0.8 mol, 1.0 mol, 1.2 mol로 조절하여 생성된 분말을 EDX를 사용하여 정성, 정량 분석을 한 결과이다. Hydrazine의 첨가량이 0.8 mol, 1.0 mol의 경우에는 환원제의 첨가량이 적어 환원반응이 완벽하게 이루어지지 않아, Cu와 O의 혼합성분을 나타내어 순수한 Cu 분말을 생성하지 못했다. 반면 적당량의 hydrazine(1.2 mol)이 첨가된 경우에는 순수한 Cu 분말을 생성하는 것을 알 수 있다. 이때 hydrazine 양이 1.2 mol을 초과하게 되면 분말의 생성수율이 급격히 떨어지므로 가장 최적의 hydrazine 양은 1.2 mol인 것을 알 수 있다.

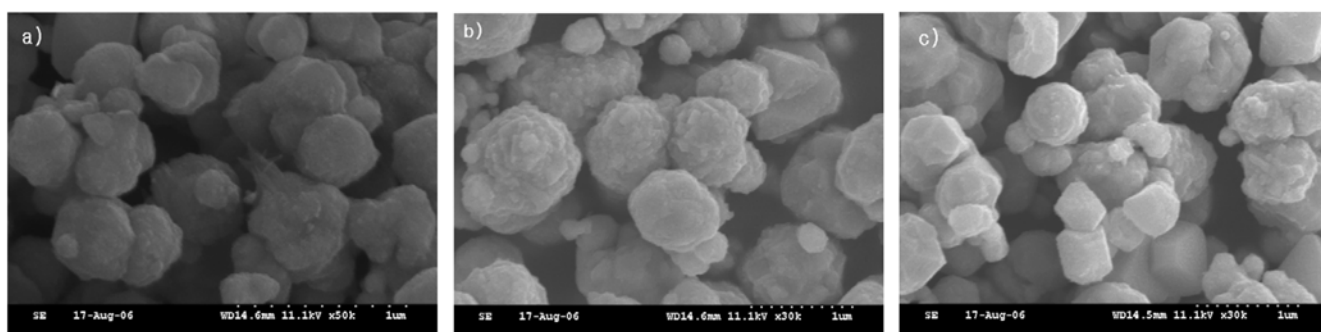
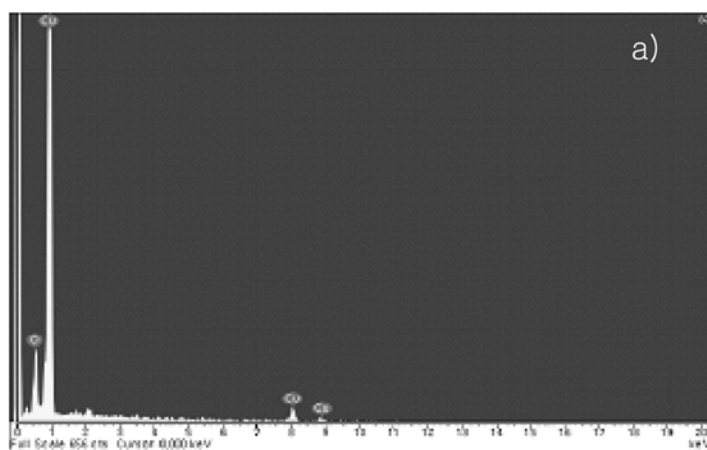
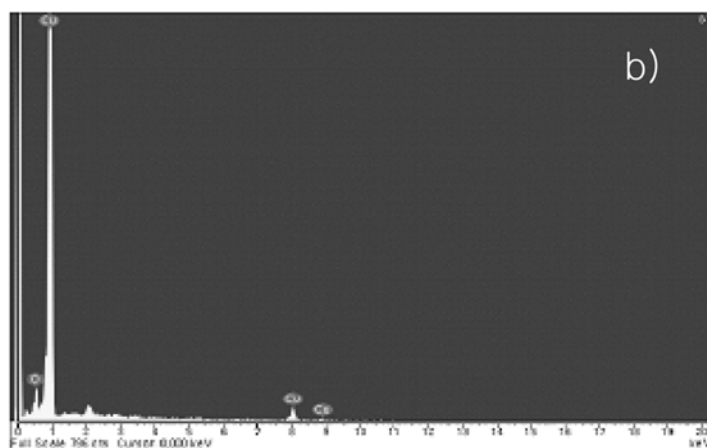


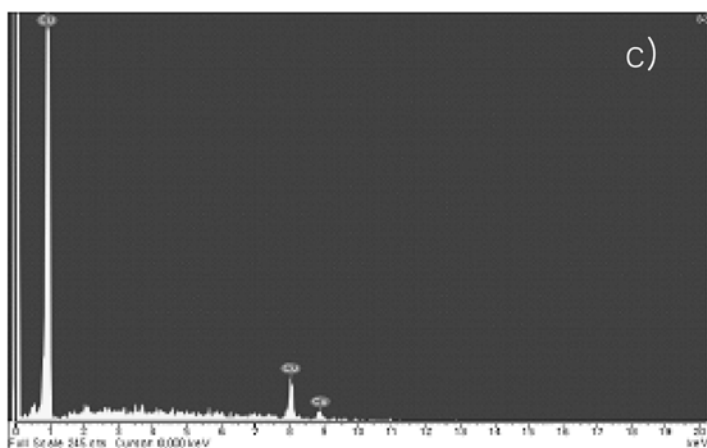
Fig. 5. SEM images of copper fine particles prepared from different amounts of  $N_2H_4$ . (a) 0.8 mol, (b) 1.0 mol, (c) 1.2 mol.



(a) Element	Weight(%)
O	12.45
Cu	87.55
totals	100



(b) Element	Weight(%)
O	5.58
Cu	94.42
totals	100



(C) Element	Weight(%)
O	0
Cu	100
totals	100

Fig. 6. EDX images of copper fine particles prepared from different amounts of  $N_2H_4$ . (a) 0.8 mol, (b) 1.0 mol, (c) 1.2 mol.

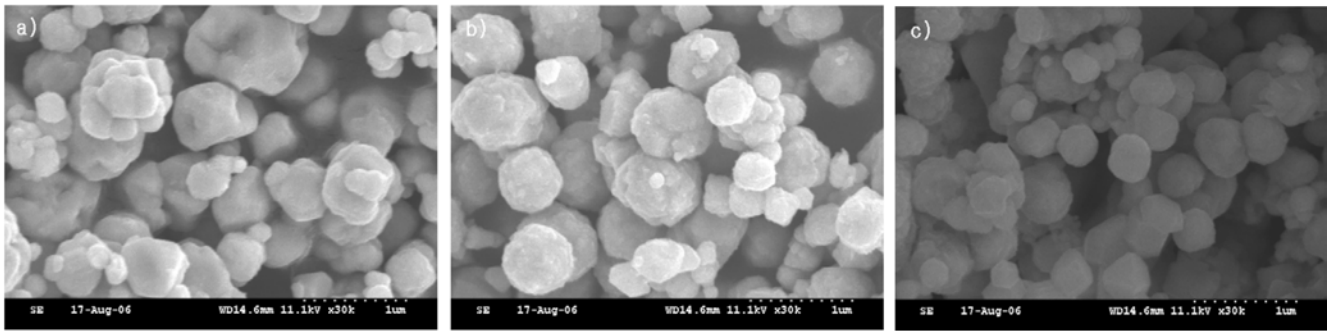


Fig. 7. SEM images of copper fine particles prepared with different amounts of PVA. (a) 0.01 g, (b) 0.03 g, (c) 0.10 g.

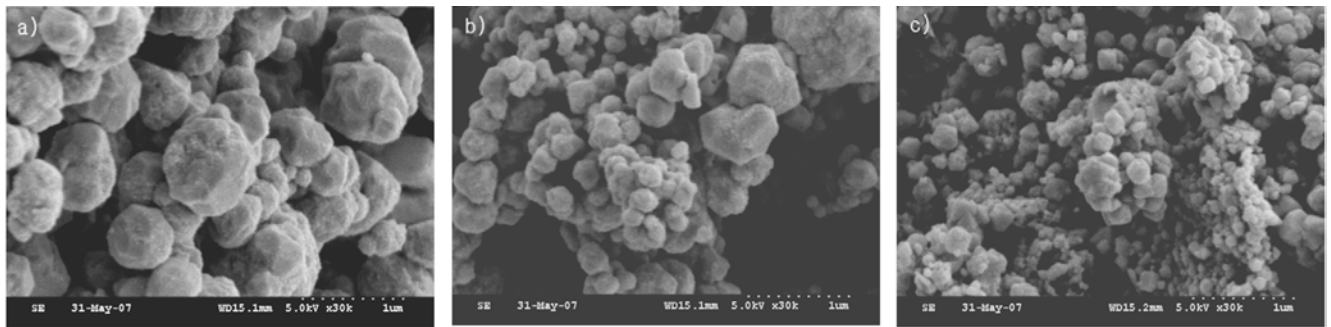


Fig. 8. SEM images of copper fine particles prepared with different amounts of PVP. (a) 0.01 g, (b) 0.03 g, (c) 0.10 g.

### 3-2. 분산제(PVA, PVP) 첨가에 의한 Cu 미립자의 제조

위의 절에서 얻어진 Cu 분말은 크기가 크고 응집이 심하며 입도분포가 균일하지 못하므로, 본 절에서는 분산제인 PVA(polyvinyl alcohol) 또는 PVP(polyvinyl pyrrolidone)를 첨가하여 분말들끼리의 응집을 방지하여 균일 크기의 분말을 제조하였다. Fig. 7은 hydrazine의 첨가량 1.2 mol의 조건에서 분산제인 PVA의 첨가량 변화에 따라 생성된 분말의 미세구조를 나타낸 SEM 측정 결과이다. PVA 첨가량이 각각 0.01 g, 0.03 g, 0.10 g인 경우에는 평균입경이 각각 0.50  $\mu\text{m}$ , 0.44  $\mu\text{m}$ , 0.39  $\mu\text{m}$ 로, PVA 첨가량이 증가할수록 분말의 입경이 감소함을 알 수 있다. 또한 이 그림으로부터 PVA 첨가량이 많아질수록 입자들의 응집현상이 점점 감소하며, 입도 분포 역시 균일해 지는 것을 알 수 있다. 이는 분산제가 함유된 용액 내에서 분산제 분자는 생성된 금속입자 핵의 표면에 흡착하여 핵끼리의 융합을 막아 핵의 성장을 억제하므로, 크기 분포가 균일하며 미세한 금속입자가 제조되기 때문으로 사료된다[4].

Fig. 8은 hydrazine의 첨가량 1.2 mol의 조건에서 분산제인 PVP의 첨가량 변화에 따라 생성된 분말의 미세구조를 나타낸 SEM 분석 결과이다. PVP 첨가량이 각각 0.01 g, 0.03 g, 0.10 g인 경우에는 평균입경이 각각 0.50  $\mu\text{m}$ , 0.22  $\mu\text{m}$ , 0.11  $\mu\text{m}$ 로, PVP 첨가량이 증가할수록 분말의 입경이 감소함을 알 수 있다. 그러나 세 경우 모두 입자사이의 응집현상이 심한 것을 알 수 있다. 이로부터 분산제인 PVP의 첨가는 분말의 크기는 작게 할 수 있지만, 분말의 응집 현상을 제어 할 수 없다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 hydrazine 1.2 mol의 첨가 조건에서 (a) 분산제를 전혀 사용하지 않은 경우, (b) PVA 0.10 g을 첨가한 경우, (c) PVP 0.10 g을 첨가한 경우에 대해 각각 얻어진 분말들의 레이저 회절 입도분석의 결과이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 입자의 크기는 분산제가 전혀 첨가되지 않은 것은 2.5  $\mu\text{m}$ , PVA 0.10 g

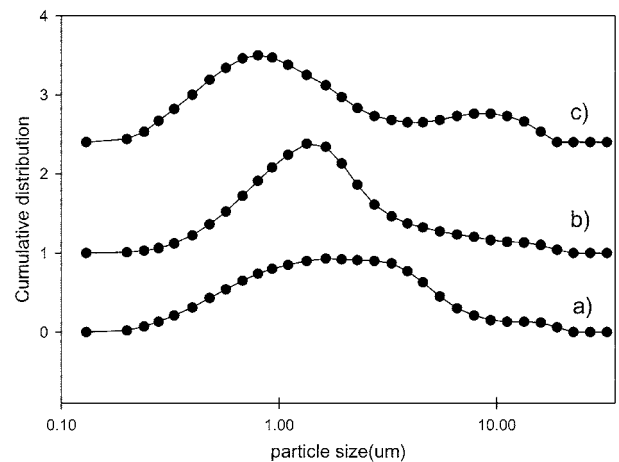


Fig. 9. Particle size distributions of copper fine particles prepared with different conditions. (a) No addition of dispersing agents, (b) addition of PVA 0.10 g, (c) addition of PVP 0.10 g.

이 첨가된 경우에는 1.5  $\mu\text{m}$ , PVP 0.10 g이 첨가된 경우에는 0.9  $\mu\text{m}$ 의 평균 크기를 보여, 분산제가 첨가되지 않은 분말이 가장 크기가 큰 반면 분산제로 PVP가 첨가된 분말이 가장 크기가 작아 Fig. 5, 7, 8에서의 SEM 측정 결과와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

화학환원법에 의해 폐동분 수용액으로부터 0.11~0.64  $\mu\text{m}$  크기의 둥근 형상의 Cu 미립자를 제조하였다. 이 과정 중 환원제인 hydrazine 양 변화와 분산제(PVA, PVP) 첨가가 형성된 Cu 분말의

물성에 미치는 영향에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 폐동분을 출발물질로 하여  $\text{HNO}_3$  수용액에 용해시킨 후 여과 과정에 의해 폐동분 중의 유기물을 제거하면  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 가 얻어지게 된다. 이  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 적당량의  $\text{NaOH}$ 를 첨가하여 얻어진 침전물은  $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ 의 순수한 결정 피크를 나타내었다.

(2) 위에서 얻어진 질산구리 수산화물 수용액에 hydrazine을 첨가하여 환원반응을 진행시켜 Cu 미립자를 제조하였다. Hydrazine 첨가량이 각각 0.8 mol, 1.0 mol, 1.2 mol인 분말의 입자 크기는 대략 0.64  $\mu\text{m}$ , 0.56  $\mu\text{m}$ , 0.50  $\mu\text{m}$ 로 hydrazine의 첨가량이 많아질수록 입자의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다.

(3) 분산제로 PVA를 사용 시 PVA 첨가량이 증가할수록 생성된 분말의 입경이 감소함을 알 수 있었다. 또한 PVA 첨가량이 많아질수록 입자들의 응집현상이 점점 감소하며, 입도 분포 역시 균일해지는 것을 알 수 있었다. 한편 분산제로 PVP를 사용 시 PVP 첨가량이 증가할수록 분말의 입경은 감소하나 입자사이의 응집현상이 심한 것을 알 수 있었다. 이로부터 분말의 응집 현상을 제어하는데 분산제로서 PVP 보다는 PVA가 더욱 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. Yu, Y. T. and Choi, Y. Y., "Synthesis of Uniform Cu Particle by Hydrazine Reduction from Copper Sulfate Solution," *Korean J. Mater. Res.*, **13**(8), 524-530(2003).
2. Park, Y. M., Jin, H. H., Kim, S. R., Park, H. C. and Yoon, S. Y., "The Influence of Reaction Conditions on the Preparation of Ultra Fine Cu Powders with Wet-reduction Process," *Ibid.*, **14**(11), 790-794(2004).
3. Yoon, J. H., Kwon, H. W., Yu, Y. T., Kim, B. G. and Kim, G. S., "Synthesis of Uniform Cu Particles from Copper Chloride Solution," *Ibid.*, **15**(4), 263-270(2005).
4. Seo, W. S., Kim, T. H., Sung, J. S. and Song, K. C., "Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 78-83(2004).
5. Seo, W. S., Kim, Y. D., Choung, I. Y., Lee, H. S. and Song, K. C., "Synthesis of Ag-Pd Alloy Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Korean J. Ceramic Society*, **43**(4), 224-229(2006).
6. Ahn, J. G., Kim, D. J., Lee, I. K., Lee, J. R. and Liang, H. J., "Synthesis of Fine Copper Powders from  $\text{CuO-H}_2\text{O}$  Slurry by Wet-reduction Method," *J. Kor. Powder Metallurgy Institute*, **12**(3), 192-200(2005).
7. Goia, D. V. and Matijevic, E., "Tailoring the Particle Size of Monodispersed Colloidal Gold," *Colloids and Surfaces A*, **146**, 139-152(1999).
8. Niu, H., Yang, Q. and Tang, K., "A New Route to Copper Nitrate Hydroxide Microcrystals," *Mater. Sci. Engin. B*, **135**, 172-175(2006).