

잉크젯용 고농도 은 나노 졸 합성

박한성* · 서동수* · 최영민 · 장현주 · 공기정 · 이정오 · 류병환[†]

한국화학연구원 화학소재부

*충남대학교 재료공학과

(2004년 4월 16일 접수; 2004년 8월 6일 승인)

Synthesis of Concentrated Silver Nano Sol for Ink-Jet Method

Han-Sung Park,* Dong-Soo Seo,* Youngmin Choi, Hyunjoo Chang, Ki-Jeong Kong,
Jung-O Lee, and Beyong-Hwan Ryu[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Material Engineering, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 16, 2004; Accepted August 6, 2004)

초 록

플라즈마 디스플레이(Plasma Display Panel)의 도전성 전극 성형에 필요한 잉크젯용 은 나노 졸을 합성하고자, 액상 원법에 의해 고농도의 은 나노 졸의 입자크기 및 입도분포와 분산성을 제어하였다. 이를 위하여 생성된 입자에 분산성을 부여하는 고분자 전해질의 착체형성 비율과 함께 은 나노 졸의 고농도화를 진행하였다. 합성된 졸은 XRD, 입도분포측정기, TEM을 사용하여 상분석 및 입자의 크기와 형상을 관찰하였다. 그 결과 분산성이 우수하고, 약 10 nm의 입자크기를 갖는 은 나노 졸인 것을 확인할 수 있었으며, 10~40 wt% 범위의 고농도 은 나노 졸을 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

The synthesis of highly concentrated silver nano sol assisted by polymeric dispersant (polyelectrolytes) for inkjet method was studied. The silver nano sol was prepared with AgNO_3 , polyelectrolytes (HS5468cf; polyacrylic ammonium salt), and reducing agent. The polyelectrolytes play an important role in formation of complex composed of Ag^+ ion and carboxyl group (COO^-), result in preparation of highly dispersed silver nano particles. The optimization of added amount of polyelectrolytes, and concentration of silver nano sol was studied. The silver nanoparticles were evaluated by XRD, particle size/zeta potential analyzer and FE-TEM. The silver nanoparticles with the range of 10 nm in diameter were produced. The concentration of batch-synthesized silver nano sol was possible up to 40 wt%.

Key words : Silver, Nano-sol, Nanoparticle, Ink-jet

1. 서 론

플라즈마 디스플레이(Plasma Display Panel)의 전면부 전극은 형광체에서 생성된 가시광선을 효과적으로 투과시키기 위한 투명전극과 투명전극에 신호를 전달하는 저저항의 버스전극이 필요하다. 버스전극 성형방법에는 Ag 전극의 스크린 인쇄법, Ag 전극의 포토리소그라피 패터닝법, 혹은 Cr/Cu/Cr 전극의 포토에칭법 등이 실용화되어 있다.¹⁾ 감광성 페이스트를 이용한 포토리소그라피 방법은 전극선폭의 해상도는 우수하나 인쇄, 노광, 건조 및 현상 공정으로 인하여 여전히 공정시간이 긴 단점을 가지고 있다. 따라서 최근 포토리소그라피 방법에 비하여 제작 공정 및 비용 등의 측면을 고려하여 새로운 기법의 미세 패

턴 기술이 요구되고 있다.

잉크젯 기법은 미세노즐을 통해 용액이나 현탁액을 수 ~ 수십 pL(pico liter)의 방울로 분사하여 수십 μm 폭의 미세라인이나 dot상을 형성하는 매우 유용한 비접촉식 패터닝 기술이다. 최근 잉크젯 기법은 PDP, LCD, 유기EL, FED 등과 같은 평판디스플레이 분야에서 전극형성을 비롯하여 기타 소재공정에 이용하려는 움직임이 활발히 진행되고 있으므로, 몇 년 내에 잉크젯 기법의 실용화가 예상된다. 잉크젯 기법은 포토리소그라피 방법과 스크린 프린팅 방법에 비교하여 다음과 같은 이점이 있다.²⁾

- (1) 미세라인 형성을 위한 마스크가 필요 없다.
- (2) 인쇄할 기관의 크기에 영향을 받지 않는다.
- (3) 인쇄 시간이 짧으며 공정이 간단하다.
- (4) 폐기물 발생이 거의 없는 친환경 공정이며 재료의 소모가 적다.

잉크젯 기법의 현 위치는 수십 μm 선폭의 라인을 형성하는 기술로 이용되었던 스크린 프린팅 방법과, 또한 작

[†]Corresponding author : Beyong-Hwan Ryu

E-mail : bhryu@kriect.re.kr

Tel : +82-42-860-7365 Fax : +82-42-861-4245

은 선풍을 가능하게 하는 포토리소그래피 방법과 비교하면, 제조단가와 해상도 측면에서 이들의 사이에 들며 나노와 마이크로 분야의 교량 역할을 할 것으로 크게 기대됨과 동시에 부분적으로 이들 기술을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

그러나 잉크젯 기법을 구현하기 위해서는 잉크젯용 잉크 소재의 다양화와 인쇄할 기관의 젖음성 제어가 매우 중요하다. 예를 들어, 잉크젯 기법을 이용하여 PDP용 전극을 개발하기 위하여 잉크젯용 은 나노 줄 및 미세라인 형성을 위한 전극의 패터닝 공정기술이 필요하다. 은 나노 줄의 요구특성은 안정적인 잉크젯 분사를 위하여 분산 안정성과 균일한 입자의 크기가 요구될 뿐만 아니라, 미세 라인의 형성 및 소결 후 전극의 연결성과 높은 전도도를 위하여 고농도의 은 나노 줄이 필요하다. 은 나노 입자의 합성은 기상법과 같은 물리적 방법과 액상법을 이용한 화학적 방법이 있다. 국외의 선행연구에서는 레이저를 사용하여 제조한 은 나노입자를 잉크화 하여 잉크젯용 전극소재로 사용하고 있다.²⁾ 그러나 이 연구에서는 고가의 장치사용을 지양하고 생산효율을 개선하기 위하여 환경친화적인 수계의 용액화학적 방법과 간단한 합성장비를 이용하여 효율적으로 고농도 은 나노 줄을 제조하고자 한다.

은 나노입자의 화학적인 제조에서 환원의 방법은 입자의 크기 및 입도분포에 영향을 줄 수 있는 중요 변수 중 하나이고, 대부분 환원에 의해 나노입자를 제조할 때 입자의 성장을 억제하고 응집을 방지할 목적으로 적정한 응집방지제 혹은 분산제를 첨가하여 환원하고 있다. 혹은 최근 복합산화물의 나노입자를 제조하는데 착체중합법을 사용하기도 한다.^{3,4)}

이 연구에서는 PDP의 ITO(Indium Tin Oxide) 투명 전극 위에 잉크젯 방법으로 수십 μm 의 미세 버스전극을 형성하는데 필요한 고농도의 은 나노 줄을 합성하고자 한다. 고분자 전해질은 은 입자를 합성할 때에는 착체로서 작용을 하고, 입자가 합성된 후에는 입자의 표면에 흡착되어 음이온(COO^-)에 의하여 입자의 표면하전을 증가시켜 분산안정성에 기여하게 된다. 따라서 고분자 전해질에 존재하는 음이온(COO^-)과 은이온(Ag^+)의 몰 비율($R = \text{COO}^- \text{ 몰수} / \text{Ag}^+ \text{ 몰수}$)이 생성된 나노 입자의 입자크기 및 입도분포 제어에 미치는 요인과 은 나노 줄의 분산안정성에 미치는 영향은 매우 중요하다. 이 연구에서는 고분자 전해질과 은 이온과의 착체형성 효과가 은 입자의 크기 및 입도분포, 은 나노 줄의 분산안정성, 그리고 은 나노 줄의 고농도화에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

고농도 은(Ag) 나노 줄은 액상 환원법에 의해 합성하였

다. 즉 필요량의 은염과 고분자 전해질을 3차 증류수에 용해시키고 교반하면서, 상온에서 환원제를 주입하면서 은 나노 줄을 합성하였다. 출발물질로는 AgNO_3 (시약급; 99+%, Aldrich)를 사용하고 고분자 전해질은 HS5468cf (Polyacrylic Ammonium salt, 한국산노프코), 환원제는 하이드라진 수화물 (시약급; 97%, $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hydrazine, Aldrich)을 사용하였다.

시료의 분석을 위하여 합성한 시료의 회석은 합성종료 후의 분산상태를 고려하여 최대한 동일한 분산 환경을 조성하였다. 예로서, 합성한 나노 줄을 0.1 mL 취하여 입자 합성과 동일한 농도의 고분자 전해질이 포함된 3차 증류수 1 L에 교반하여 약 1/10,000로 희석하였다. 이를 입도 분석기 및 표면하전분석기(ELS-800, Otsuka, Japan)를 이용하여 은 입자의 크기 및 입도분포, 그리고 은 나노입자의 제타전위를 측정하였다. 합성된 줄의 결정상 분석은 XRD(D8 Discover, Cu $K\alpha$, Bruker Co.)를 이용하였으며, 은 입자의 형태 및 크기 관찰은 FE-TEM(EM-912, Carl Zeiss, Germany)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 전해질 첨가량 변화

이 연구에서는 금속염 수용액에 고분자 전해질을 첨가하여 고분자 전해질-금속염의 착체를 형성한 후에 환원제를 첨가하여 고농도의 은 나노 줄을 제조하였다. 이때, 고분자 전해질의 양은 고분자 전해질에 존재하는 음이온(COO^-)과 은이온(Ag^+)의 몰 비율($R = \text{COO}^- \text{ 몰수} / \text{Ag}^+ \text{ 몰수}$)을 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1당량으로 변화하면서 10 wt%의 은 나노 줄을 합성하고 생성된 입자형상을 TEM으로 관찰한 결과와 입도 분석결과를 Figs. 1과 2에 나타내었다.

은을 비롯한 금, 백금 등의 귀금속은 환원력이 매우 높아 이온의 상태보다는 금속입자의 상태가 더 안정하다. 따라서 액상법에 의한 환원반응에서는 은의 이온상태가 매우 불안정하여 입자의 형상과 크기가 불규칙한 입자를 만들기 쉬우므로, 입자의 형상과 크기가 제어된 은 나노 입자를 제어하기 위해서는 오히려 환원속도를 제어해 주어야 할 필요가 있다.⁵⁻⁸⁾

이 연구에서 은 나노입자를 합성하는 과정 중 고분자 전해질의 역할은 매우 중요하다. Fig. 3에서와 같이 고분자 전해질의 각 segment에 있는 카르복실기(COO^-)는 용매 중에 해리하여 Ag^+ 이온과 착물(complex)을 형성하고, 여기에 환원제를 투입하여 입자의 생성과정을 조절하고자 하였다. 이때, 형성된 은 이온과 카르복실기의 착체는 용액 내에 존재하는 은 이온의 확산속도를 지연시키고, 환원하여 생성되는 입자의 성장을 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 결국, 은 이온과 카르복실기의 비율은 착체 형성 정도에 관계하고, 이는 환원하여 생성되는 은 입자

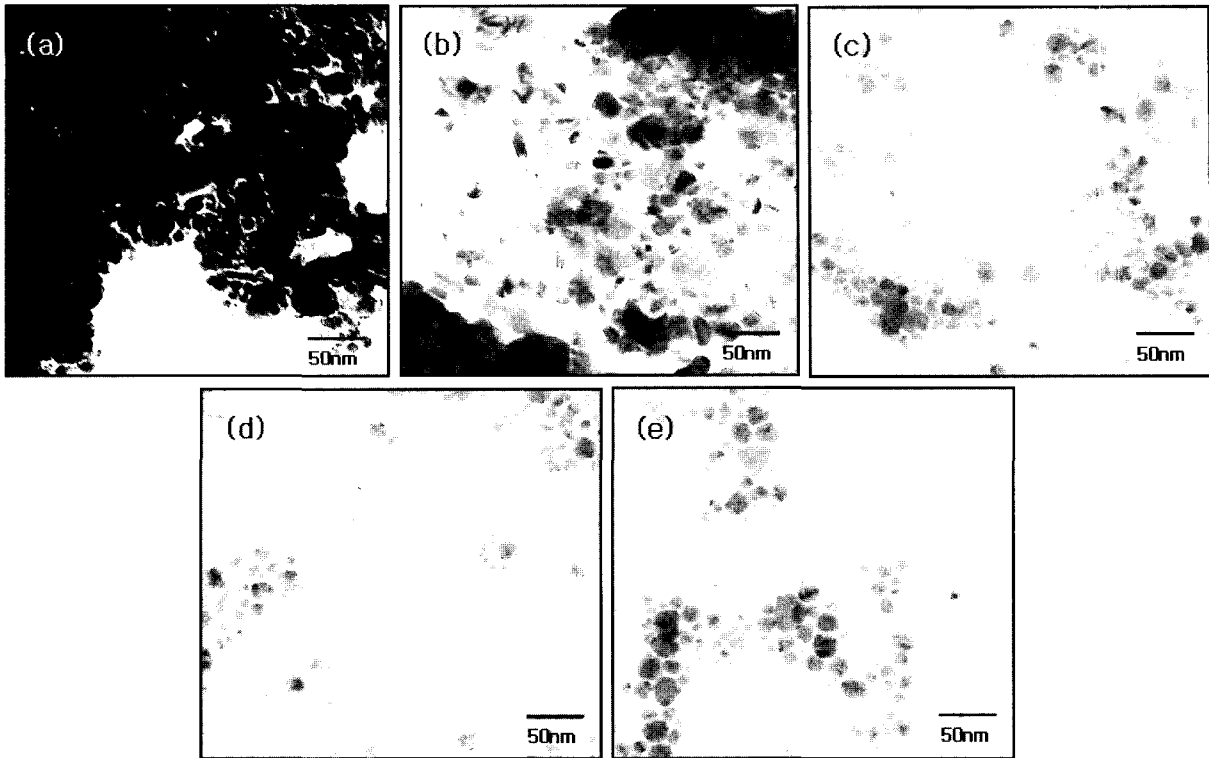


Fig. 1. TEM image of 10 wt% silver nano sol assisted by various concentration of polyelectrolytes; (a) R=0, (b) R=0.05, (c) R=0.1, (d) R=0.5, and (e) R=1.

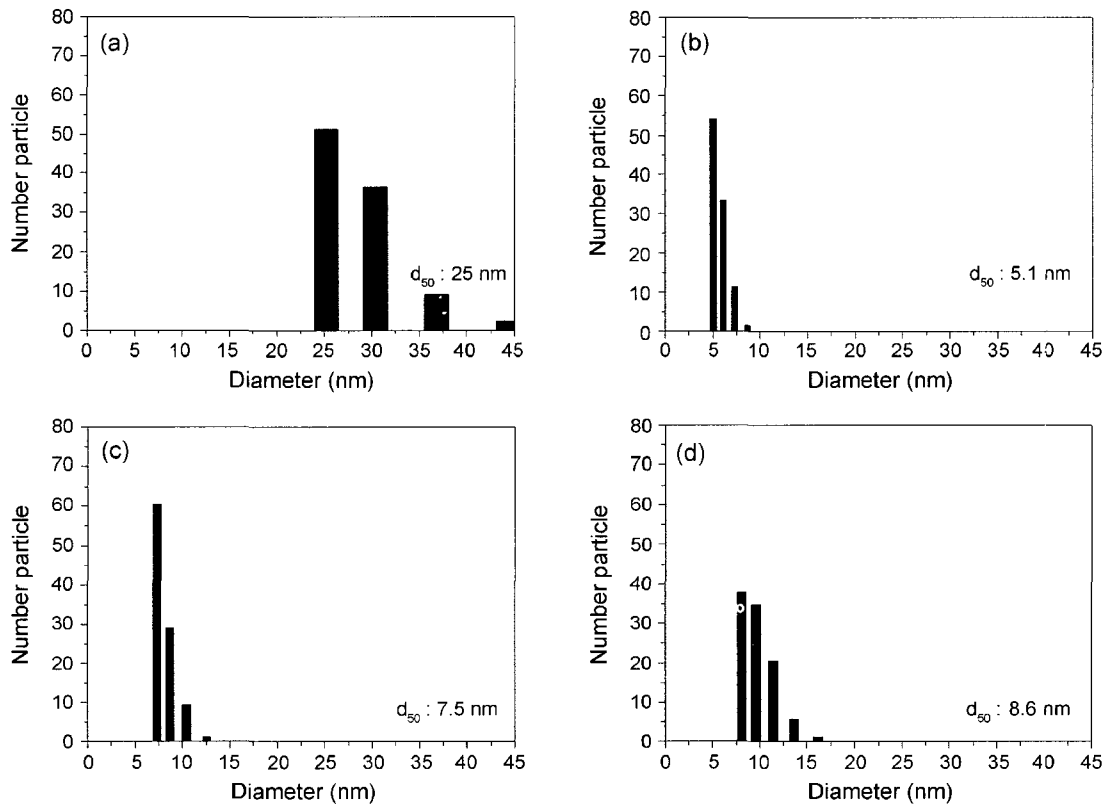


Fig. 2. Particle size distribution of 10 wt% silver nano sol assisted by various concentration of polyelectrolytes; (a) R=0.05, (b) R=0.1, (c) R=0.5, and (d) R=1.

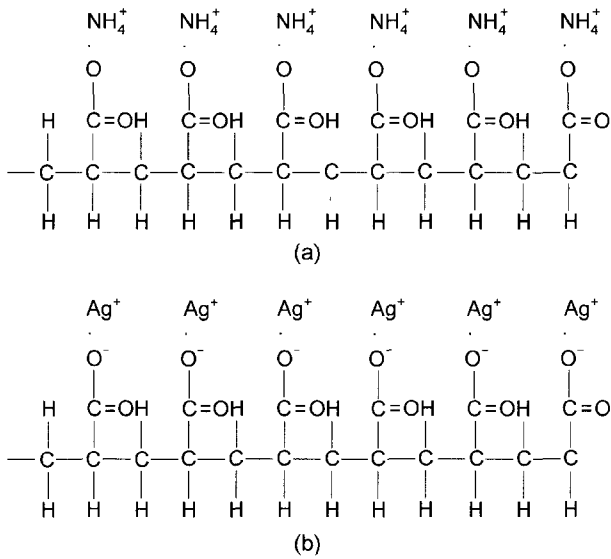
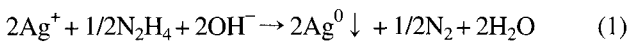


Fig. 3. The schematic drawing of polyelectrolytes in solution; (a) dissolution state in aqueous solution and (b) formation of complex of silver ion by polyelectrolytes.

의 크기 및 입도분포에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 또한, 이 연구에서 사용한 고분자 전해질은 착체형성체의 역할 이외에도 환원반응 종료 후에는 생성된 은 나노입자의 표면에 흡착되어 은 나노 졸의 분산안정성에 기여하게 된다.

나노 입자의 크기 및 입도분포 제어를 위하여 입자의 생성단계에서 나노 입자의 핵생성 및 성장은 매우 중요하다.^{9,10)} 또한, 은의 입자크기 및 입도분포는 환원제의 종류 및 양 그리고, 첨가속도에 영향을 받으므로, 이들은 입자의 핵생성 및 성장의 제어에 매우 중요한 변수이다. 한편, 알칼리 수용액에서 기대되는 은 입자 생성의 환원반응은 다음과 같다.



예비실험에서 균일한 은 나노입자의 생성을 위하여 하이드라진의 양은 은의 이온농도에 대하여 1~2 당량비의 범위로 하였으며, 주입속도는 0.5~1.0 mL/min의 범위에서 10 nm 이내의 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 또한, 하이드라진이 환원제로서 역할을 다하기 위해서는 환원시킬 용액을 알칼리 분위기로 유지하여야 한다.⁷⁾ 이 연구에서는 필요에 따라 NaOH나 Na₂CO₃의 1 M 수용액을 이용하여 용액을 pH=9 정도로 유지하였다.

Fig. 1의 결과 중 고분자 전해질이 첨가되지 않은 (a)를 보면, 입자의 크기가 매우 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 1(b), (c)와 Fig. 2(a), (b)를 보면, 고분자 전해질이 은 이온에 대하여 0.05당량 (R=0.05) 이하일 경우 입자의 크기가 균일하지 않고 20~50 nm 정도 크기의 큰 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 고분자 전해질의

Table 1. Zeta Potential of Silver Nano Sol Assisted by Various Concentration of Polyelectrolytes

Polyelectrolytes (R)	Zeta potential (mV)	Stability of silver nano sol
0	-5.5	×
0.05	-23.5	○
0.1	-39.1	◎
0.5	-46.1	◎
1.0	-45.2	◎

◎ : excellent, ○ : good, × : bad

양이 0.1당량비 이상에서는 10 nm 이하의 균일한 입자크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 전해질의 양이 0.05당량 이하에서는 고분자 전해질과 은 이온의 착체형성 효과가 낮아 입자의 크기제어가 효율적이지 못하였으나, 고분자 전해질의 양이 0.1당량 이상의 범위에서는 착체형성 효과가 매우 높게 나타나 모두 입자의 크기가 작고 균일한 10 nm 이하의 은 나노 입자가 생성된 것이라고 생각된다.

고분자 전해질이 입자합성 후에 은 나노 졸의 분산안정성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 은 입자의 표면하전 측정 결과를 보면 Table 1과 같다. Fig. 1에서와 같이 은 입자 합성에는 착체효과를 나타내었던 고분자 전해질은 나노입자 합성 후에는 은 나노 졸의 분산안정성에 영향을 주는 것을 알 수 있었고, 입자의 표면하전의 절대값은 첨가된 고분자 전해질의 양과 깊은 관계를 가지고 있었다. 은 나노 졸의 분산안정성과 고분자 전해질의 양과의 관계를 알아보면 다음과 같다. 상온에서 입자간의 potential 에너지는 반발력과 인력의 차이와 관계가 깊은 바, 즉 반발력이 인력보다 보다 커야하며, 적어도 상온에서 입자가 갖는 열적에너지 barrier 즉, $k_B T$ (k_B : 볼츠만 상수, T: 절대온도)보다는 커야 동역학적으로 안정하다. 이는 입자의 표면하전이 절대값으로 약 25 mV 이상일 때 분산안정성이 있다.¹¹⁾ Table 1에서와 같이 고분자 전해질의 양 변화와 생성된 은 나노 입자의 표면하전을 보면, 고분자 전해질이 첨가되지 않은 은 입자는 표면하전의 절대값이 매우 낮은 것으로 보아 분산안정성이 거의 없는 것을 알 수 있다. 고분자 전해질의 양이 R=0.05일 때 생성된 나노 입자의 표면하전이 약 -25 mV에 다소 미치지 못하는 것을 고려하면 분산성이 다소 불안정한 것을 알 수 있었다. 그러나 고분자 전해질의 양이 R=0.1~1.0 범위에서 입자의 표면하전은 -39~-45 mV로 절대값 기준으로 분산안정성을 위한 -25 mV를 훨씬 넘어 입자의 분산안정성은 충분히 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 실제적인 분산안정성 시험을 위하여 은 나노 졸 분산계의 점성 거동 등이 더욱 진행되어야 하지만, 이 연구에서는 은 나노 졸의 합성에 중점을 두고자 한다.

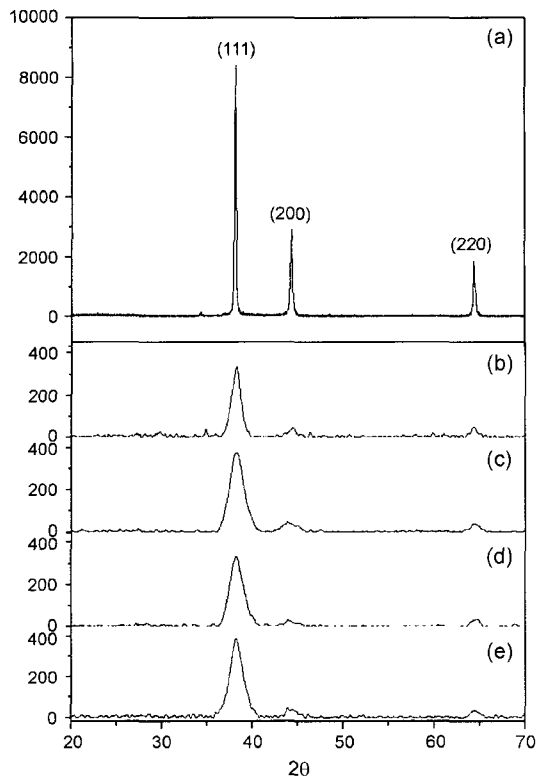


Fig. 4. Small angle scattering XRD patterns of silver nano sol assisted by various concentration of polyelectrolytes; (a) R=0, (b) R=0.05, (c) R=0.1, (d) R=0.5, and (e) R=1.

Table 2. Crystallite Size of Silver Nano Sol (Calculated from Eq. 2)

R	Full width at half maximum (degree)	2 θ (degree)	C.S. (nm)
0	0.2	38.05	50.44
0.05	1.22	38.18	8.28
0.1	1.82	38.16	5.55
0.5	1.76	38.16	5.74
1.0	1.84	38.16	5.50

결국, R=0.1~1.0 범위의 고분자 전해질은 은 나노입자를 합성할 때는 은 이온과 착체를 이루어 입자의 크기제어의 역할을 하고, 합성이 종료된 후에는 나노졸의 분산 안정성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 4의 저각산란 XRD (small angle scattering XRD) 분석 결과, 고분자 전해질의 첨가량에 관계없이 10 wt%의 은 졸은 확실한 은 단일상이 관찰되었다. 식 (2)의 Scherrer식에 의해 (111)면간 거리에 의한 결정자 크기(crystallite size)를 구한 결과,^{12,13} Table 2와 같이 고분자 착체효과가 없는 R=0인 경우는 입자의 크기가 매우 커서 XRD의 회절 피크의 강도가 높고 결정자의 크기가 크게 나타난 반면, 고분자 전해질을 첨가하여 합성한 (b)~(d)의 은 나노입자의 결정자크기는 5~8 nm로 나타났으며, 이는 Figs. 1과 2의 전자현미경 사진과 입도분포에서 10 nm 이하의 크기를 나타내는 데이터와 매우 잘 일

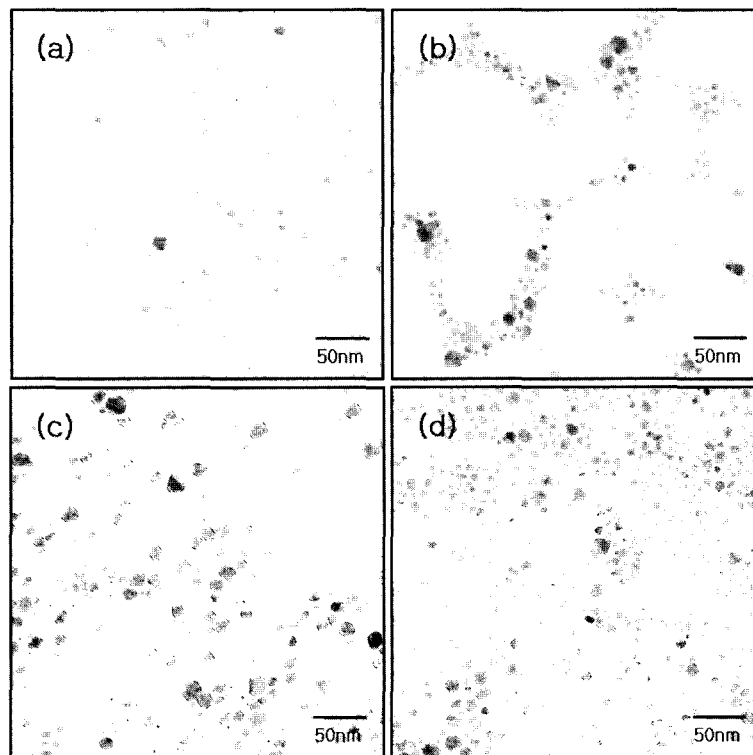


Fig. 5. TEM images of various concentrated-silver nano sol; (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, and (d) 40 wt%.

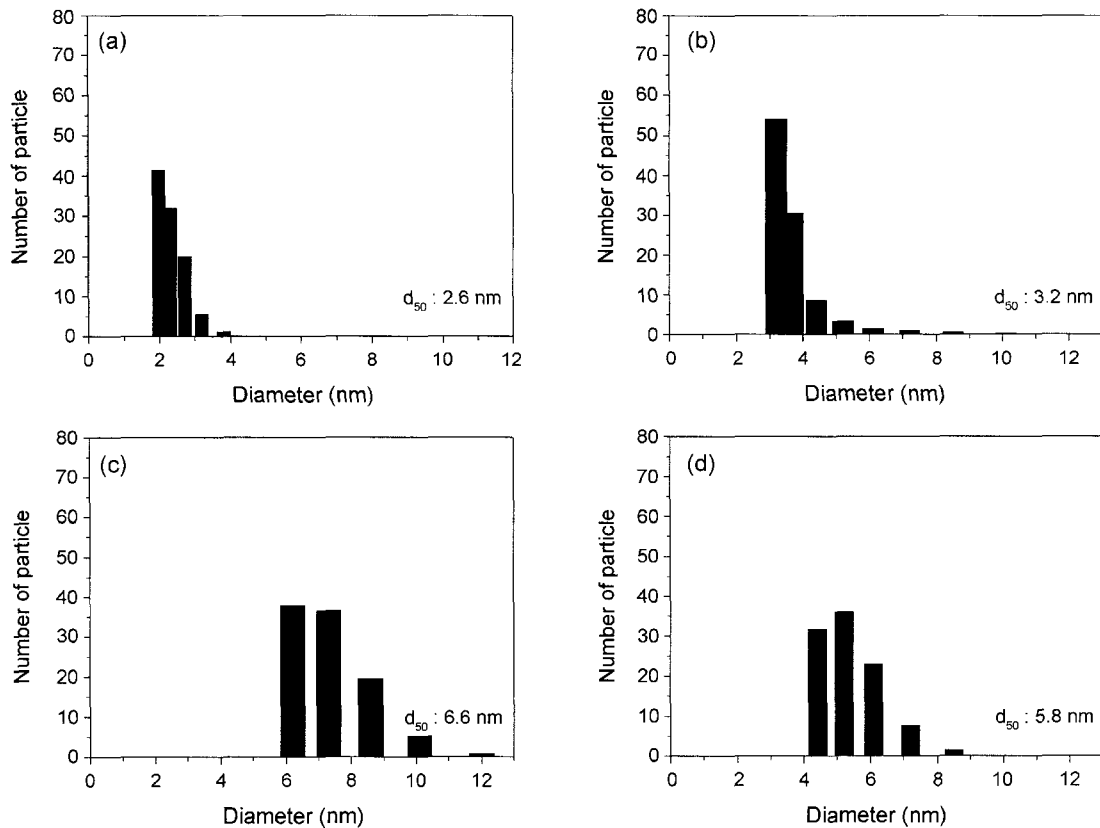


Fig. 6. Particle size distribution of various-concentrated silver nano sol; (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, and (d) 40 wt%.

치하는 것을 알 수 있었다.

$$C.S. = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

단, C.S. : crystallite size

λ : CuK α 선의 파장(=1.5405 Å)

β : 피이크의 반가폭(rad)

$\cos \theta$: 회절각

고농도의 은 나노 졸을 합성하기 위해 입자크기가 균일하고 나노 졸의 분산안정성이 좋은 범위에서 실험을 진행하였다. 고분자 전해질의 양은 음이온(COO⁻)을 기준으로 은 이온에 대하여 0.5당량(R=0.5), 또한 환원제는 은 이온에 대하여 1.5당량으로 고정하고, 10 wt%부터 40 wt%까지 고농도의 은 나노 졸을 합성한 시료에 대한 입자형상과 입도분석 결과를 Figs. 5와 6에 나타내었다. 10~40 wt%까지 입도분포 측정결과 은의 농도가 높아질수록 입자의 크기가 다소 증가하는 경향을 나타냈으나, 모두 10 nm 이하의 은 나노 입자가 합성되었음을 알 수 있었다. 결국, 고분자 전해질의 착체형성의 효과를 이용하여 입자크기와 입도분포가 제어되고 우수한 분산성을 유지하는 10~40wt% 고농도의 은 나노 졸을 합성할 수 있었다.

4. 결 론

액상 환원법에 의해 잉크젯용 고농도 은 나노 졸을 합성하는 데 있어서, 고분자 전해질의 착체형성 및 분산력 제공을 이용하여 균일한 나노 크기의 입자합성 및 분산안정성이 우수한 은 나노 졸을 합성하고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

고분자 전해질의 양에 따른 착체형성 효과와 분산안정성은 고분자 전해질을 은 이온에 대하여 0.1~1.0당량 범위에서 10 nm 이내의 균일한 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 은 나노 입자의 표면하전이 매우 높아 분산안정성이 우수한 나노 졸을 합성할 수 있었으며, 고농도 은 나노 졸을 40 wt%까지 합성할 수 있었다.

감사의 글

이 연구 논문은 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 정보디스플레이 기술개발 사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-03-K18-01-025-1-0)지원으로 수행되었습니다. 또한, 기초과학지원연구원의 FE-TEM을 이용하여 입자의 형태 및 크기 관찰을 하였으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Sakamoto and Y. Ogawa, "Screen Printing for Fabrication of PDPs," Proceedings of the 2nd International Display Workshops, **1** 41-6 (1995).
2. M. Furusawa, T. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimoda, H. Hasei, T. Hirai, H. Kiguchi, H. Aruga, M. Oda, N. Saito, H. Iwashige, N. Abe, S. Fukuta, and K. Betsui, "Late-News Paper: Inkjet-Printed Bus and Address Electrodes for Plasma Display," *SID 02 DIGEST*, 753-55 (2002).
3. K. Torigoe, Y. Nakajima, and K. Esumi, "Preparation and Characterization of Colloidal Silver-Platinum Alloys," *J. Phys. Chem.*, **97** 8304-09 (1993).
4. H. J. Kim and J. H. Park, "Crystallization of SrAl_2O_4 Synthesized by Polymerized Complex Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 439-43 (2004).
5. R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp, and G. C. Schatz, "Hyper-rayleigh Scattering Studied of Silver, Copper, and Platinum Nanoparticle Suspension," *Chem. Phys. Lett.*, **356** 534-40 (2002).
6. T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, and Mulvaney, "Spectroelectrochemistry of Colloidal Silver," *Langmuir*, **13** [6] 1773-82 (1997).
7. K.-S. Chou and C.-Y. Ren, "Synthesis of Nanosized Silver Particles by Chemical Reduction Method," *Mater. Chem. Phys.*, **64** 241-46 (2000).
8. L. M. Bronstein, O. A. Platonova, A. N. Yakunin, I. M. Yanovskaya, and P. M. Valetsky, "Complexes of Polyelectrolyte Gels with Oppositely Charged Surfactants: Interaction with Metal Ions and Metal Nanoparticle Formation," *Langmuir*, **14** [2] 252-59 (1998).
9. Y. Li and T. Ishigaki, "Thermodynamic Analysis of Nucleation of Anatase and Rutile form TiO_2 Melt," *J. Cryst. Growth*, **242** 511-16 (2002).
10. L. Brecevic, "Crystal Growth Kinetics and Mechanisms," Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 1289-99, Marcel Dekker, New York, Ed. by Arthur T. Hubbard (2002).
11. J. S. Reed, "Introduction to the Principle of Ceramic Processing," John Willey & Sons, New York, Chap. 10, 132-51 (1988).
12. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edn., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., London, 122 (1978).
13. H.-L. Wen, Y.-Y. Chen, F.-S. Yen, and C.-Y. Huang, "Size Characterization of θ - and α - Al_2O_3 Crystallites During Phase Transformation," *Nanostructured Mater.*, **11** [1] 89-101 (1999).