

액상환원법에 의한 저온 열처리용 Ag 나노분말의 합성

이종국[†] · 최남규 · 송대성 · 양권승 · 서동석*
조선대학교 신소재공학과, *서울대학교 재료공학부

Synthesis of Ag Nanopowder for Low Temperature Heat Treatment Prepared by Liquid Phase Reduction Method

Jong-Kook Lee[†], Nam-kyu Choi, Dae-Sung Song, Gon-Seung Yang and Dong-Seok Seo*

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract Silver nanoparticles were synthesized by liquid phase reduction method from aqueous silver nitrate solution and borohydrate as a reduction agent. The morphology, particle size and shape were influenced by the reaction conditions such as the concentration of AgNO_3 , a reduction agent and addition of surfactant. The particle size decreased with decreasing the concentration of silver nitrate and using a borohydrate. The obtained Ag particles showed the spherical shape with the range of 10-20 nm.

(Received June 9, 2005; accepted July 26, 2005)

Key words: Silver, Nanoparticle, Liquid phase reduction method, Borohydrate

1. 서 론

최근 전자, 정보통신 산업의 발달과 더불어 각종 디바이스의 소형화, 복합화에 대한 요구가 증대되고, 이에 따라 이러한 분야에 나노분말을 활용하려는 연구가 시도되고 있다. Ag 나노분말은 우수한 열전도성 및 전기 전도성을 지니고 있기 때문에 전도성 페이스트, 잉크 등 다양한 공업 분야에 널리 활용되고 있다[1,2].

특히, 플라즈마 디스플레이 표시 소자(plasma display panel, PDP)의 내부전극용으로 사용되고 있는 Ag 페이스트는 유리 기판과의 접착력을 향상시키고자 일반적으로 600-700°C의 고온에서 열처리를 하게 된다. 그러나, 80인치 이상의 대면적 PDP를 제조할 경우, Ag 전극을 고온에서 열처리하게 되면 기판의 면적이 넓기 때문에 열응력이 발생하고, 이로 인해 내부저항이 급격히 증가하는 등 물리적 특성이 떨어진다는 단점이 있다.

따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해서 전도성 Ag 페이스트를 제조할 경우 나노크기 Ag 분말을 사용하게 되면 나노입자들의 높은 활성에 기인하여 저

온 열처리가 가능하기 때문에, 전극저항을 감소시킬 수 있고, 유리 기판뿐만 아니라 고분자 기판에도 활용이 가능할 것으로 예측된다. 또한, PDP의 Ag 버스 전극 및 어드레스 전극은 전면 인쇄 및 현상공정에 의하여 제조되기 때문에 재료의 낭비가 큰 문제점이 있는데, 여기에 나노크기의 Ag 분말을 사용함으로써 생산성 및 효율성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다[3,4].

Ag 분말을 제조하는 대표적인 방법 중에 하나인 액상환원법은 환원력을 갖는 용매를 이용하여 금속염의 환원에 의하여 나노입자를 제조하는 것으로 제조방법이 간단하고 대량생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다⁵⁾. 그러나, 환원법에 의해 수용액상에서 얻어진 Ag 입자는 불안정하여 강한 응집이 일어나기 때문에 입자 크기가 크고, 입도 분포가 불균일하여 나노입자화 하기가 어렵다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서 환원반응시 계면활성제를 사용하는데, 계면활성제는 화학적 구조가 친수성 그룹과 소수성 그룹을 동시에 갖고 있으므로 물질의 계면에 흡착되어 물질의 표면을 개질시키고,

[†]E-mail : jklee@chosun.ac.kr

전체 계의 에너지를 낮추게 하는 역할을 한다[6,7]. 즉, 계면활성제와 같은 고분자성 물질이 환원된 입자 주위에 흡착되면 흡착 고분자에 의한 기하학적 반발력이 형성되어 환원된 입자의 응집을 억제하고 균일한 입도분포를 가진 금속 입자를 제조할 수 있다[8].

따라서, 본 연구에서는 균일한 입자를 얻을 수 있고, 저가의 장치비로 대량 생산을 할 수 있는 장점을 지닌 액상화환원법을 이용하여 Ag 나노입자를 제조하고자 하였으며, 계면활성제를 첨가하여 제조된 나노입자의 분산성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

Ag 나노입자를 제조하기 위하여 출발물질로 AgNO₃(Silver nitrate, 99.8%)를 사용하였고 환원제로서 NaBH₄(Sodium borohydride, 98%) 또는 N₂H₄(Hydrazine, 98%)를 사용하였다. 먼저 AgNO₃ 수용액을 제조한 다음, 여기에 계면활성제로 SDS(Sodium dodecyl sulfate, MW=288.38)⁹⁾를 첨가하여 수용액 속에 계면활성제와 Ag 이온이 혼합된 혼합수용액을 제조하였다. 이때, AgNO₃의 몰농도를 각각 0.001, 0.01, 그리고 0.1 M로 조절하였다. 이렇게 제조된 혼합수용액을 환원제로 사용한 NaBH₄ 수용액에 서서히 첨가하여 콜로이드 상태의 Ag 입자를 제조하였으며, 모든 반응은 상온에서 실시하였다.

앞서 제조한 콜로이드 입자 표면에 흡착된 계면활성제는 원심분리를 이용하여 알코올과 아세톤으로 세척하여 제거하였고, 80°C의 건조오븐에서 건조 후 막자사발로 분쇄하여 Ag 미분말을 제조하였다. 계면활성제로 사용한 SDS의 첨가 유무, AgNO₃ 수용액의 몰수 변화 및 환원제의 종류에 따른 Ag 입자의 변화를 검토하였다. 제조된 분말의 결정상은 XRD(X-ray diffractometer)를 이용하였고, 분말의 모양, 크기 및 그 분포상태를 투과 전자 현미경(JEOL, JEM-2000FXII)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Ag 나노 입자의 합성에 있어서 질산은과 sodium borohydride의 화학반응은 다음과 같다[10-12].

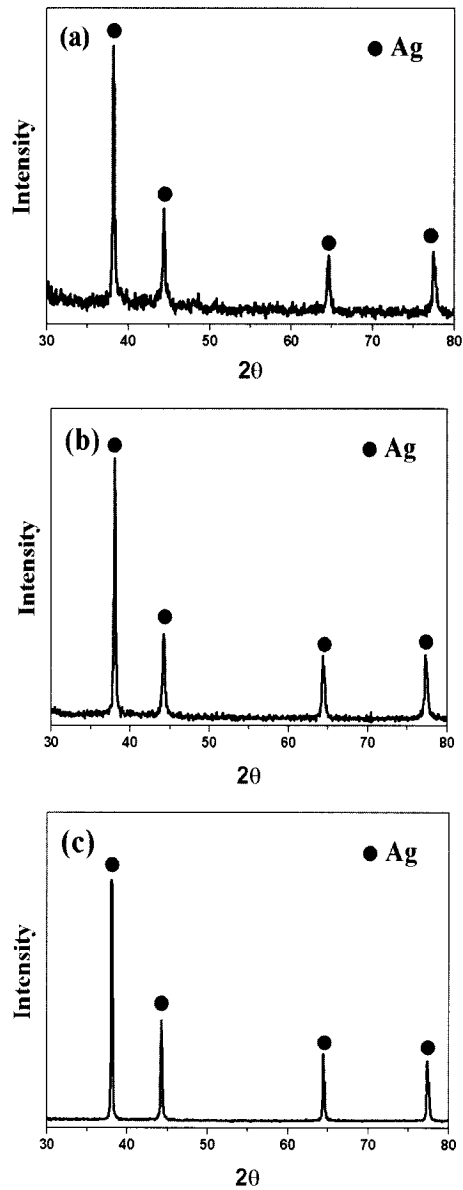


Fig. 1. XRD patterns of Ag particles prepared from (a) 0.001, (b) 0.01 and (c) 0.1 M AgNO₃ solution.

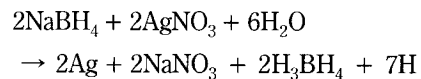


Fig. 1은 질산은 몰수의 변화를 각각 0.001 M, 0.01 M 그리고 0.1 M로 하여 환원시킨 Ag 입자의 x-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 합성된 Ag 입자는 질산은 몰수의 변화와 상관없이 모두 순수한 Ag 고유의 FCC 결정구조를 나타내었다. 미세구조

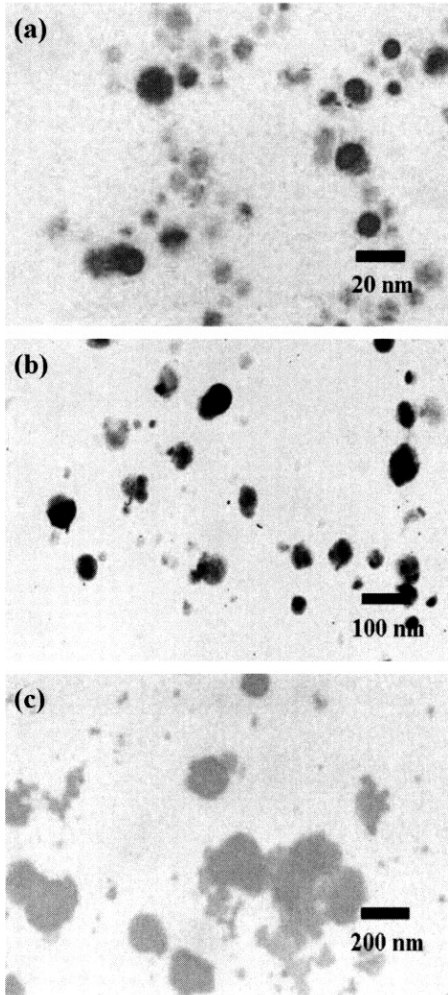


Fig. 2. TEM micrographs of Ag nanoparticles prepared from (a) 0.001, (b) 0.01 and (c) 0.1 M AgNO_3 solution.

관찰 결과(Fig. 2), 질산은 수용액의 몰농도 변화에 따라 합성된 Ag 입자의 미세구조와 응집상태가 변화하였는데, 질산은 수용액의 몰수가 0.001 M 일때 형성된 입자가 비교적 양호하게 분산되어 있었으며 장시간 동안 안정하게 유지되었다. 또한 합성된 Ag 입자는 약 10-20 nm의 크기를 가지며 형태에서도 구형의 입자를 형성되었다. 0.1 M의 질산은 수용액 조건에서는 입자간 응집이 심하여 전체적으로 Ag 입자의 크기가 증가하면서 형태가 불균질하였고, 입도 분포의 폭이 불규칙하게 증가하였다. 전체적으로 AgNO_3 수용액의 몰농도가 낮을수록 구형의 나노입자가 형성되었으며, 응집현상도 감소하였다. 0.001

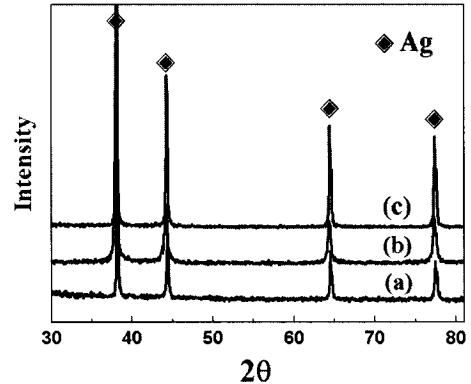


Fig. 3. XRD patterns of Ag nanoparticles using the reduction agents of (a) NaBH_4 , (b) $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$ and (c) N_2H_4 solutions.

M의 질산은 수용액을 출발물질로 사용한 경우 Ag 졸(sol)의 안정성이 부분적으로 유지되었으나, 질산은 수용액의 몰농도가 증가할수록 응집 입자의 형성으로 인해 분산성이 급격히 감소하여 분산 후 약 30분 이내에 입자들이 대부분 침강되었다.

환원제의 종류에 따라 계면활성제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 제조된 Ag 입자의 결정상 및 미세구조 관찰 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 환원제로는 NaBH_4 수용액과 NaBH_4 에 NaOH 를 첨가한 수용액 그리고 N_2H_4 (hydrazine)를 환원제로 각각 사용하였고 계면활성제로는 SDS를 사용하였다. 질산은의 몰농도는 Fig. 2의 결과에서 보인 바와 같이 입자의 크기가 작고, 모양이 구형으로 균일하게 형성된 0.001 M로 고정하였다.

X선 회절분석 결과(Fig. 3), 환원제의 종류와 계면활성제의 사용여부에 관계없이 모두 결정성이 양호한 Ag 입자가 합성되었다. 계면활성제를 첨가하지 않고 환원제만 사용하였을 경우 전체적으로 응집이 심한 Ag 분말이 합성되었는데(Fig. 4(a), (c), (e)), NaBH_4 수용액만을 환원제로 사용한 경우 60-80 nm의 Ag 입자로 형성된 입자의 응집이 심하게 일어났으며, $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$ 수용액을 환원제로 사용한 경우 약 100-200 nm 크기의 Ag 입자가 심하게 응집됨을 확인하였다. 하이드라진으로 환원시켰을 경우에는 마이크로 크기의 조대한 입자가 형성되었다.

반면에, 계면활성제를 첨가하여 Ag 입자의 응집을 억제할 수 있었는데, NaBH_4 를 환원제로 사용한 경우(Fig. 4(b))에 약 5-10 nm의 구형 입자가 형성되

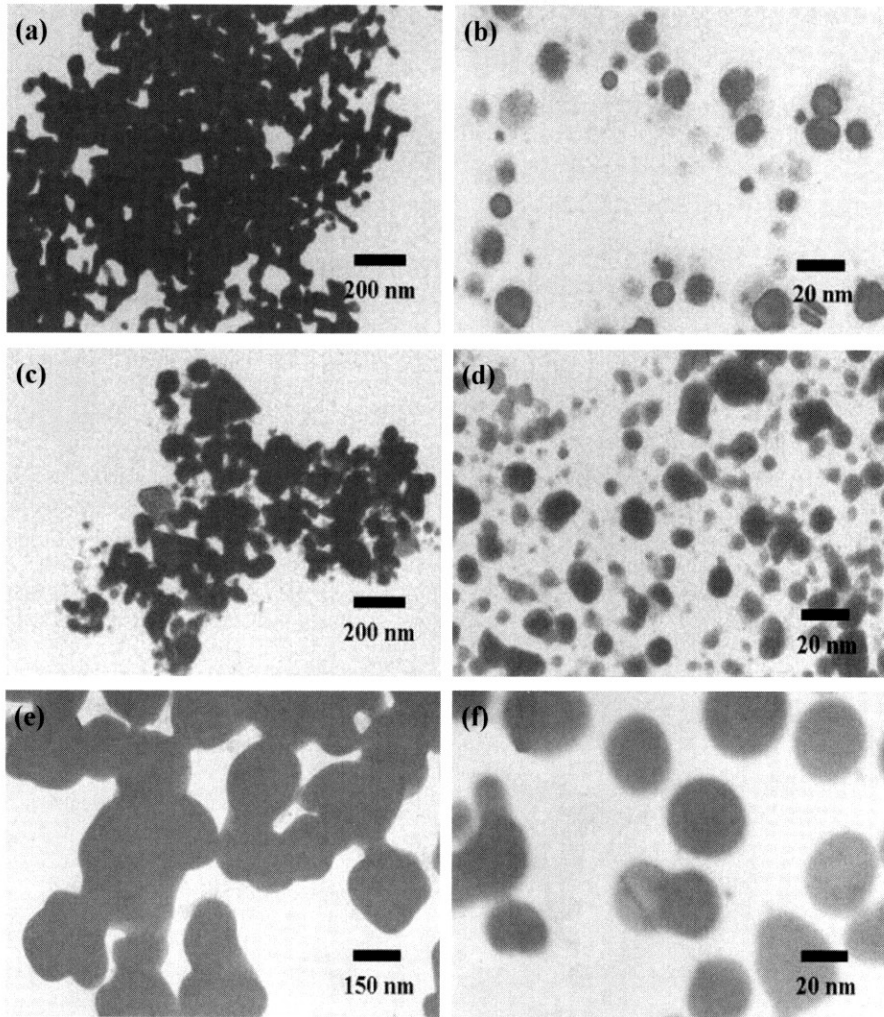


Fig. 4. TEM micrographs of Ag nanoparticles using the reduction agents of (a) and (b) NaBH_4 , (c) and (d) NaBH_4 + NaOH , and (e) and (f) N_2H_4 solution. (b), (d) and (f) were synthesized with a surfactant.

었으며 입자의 분산성도 가장 우수하였다. NaBH_4 와 NaOH 를 혼합한 환원제와(Fig. 4(d)) 하이드라진을 사용한 경우(Fig. 4(f))는 NaBH_4 를 사용한 것보다는 크고 일부 응집된 입자가 관찰되었다.

결과적으로 계면활성제를 첨가하여 합성한 입자의 크기가 그렇지 않은 경우에 비해 매우 작았으며 계면활성제가 첨가된 것은 응집이 적고 입도가 고르게 분포된 반면, 계면활성제가 첨가되지 않은 입자는 응집이 심하며 입도 분포가 고르지 못했다. 이는 계면활성제가 함유된 용액 내에서 계면활성제 분자는 생성된 금속 입자 핵의 표면에 흡착하여 핵끼리의 융합을 막아 성장을 억제하기 때문인 것으로 판단된다.

즉, 분산제를 사용하지 않고 Ag를 합성하는 경우 응집이 매우 심하게 일어나는 것을 알 수 있었으며, Ag 합성 시 나노미터 크기의 입자를 용액 내에 골고루 분산시키기 위해서는 환원제의 선택과 더불어 계면활성제나 분산제의 사용이 반드시 필요함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 액상 환원법을 이용하여 Ag 입자를 제조할 때, AgNO_3 의 몰수, 환원제의 종류, 계면활성제의 첨가 유무에 따른 입자의 미세구조 변화를 고

찰하였다. Ag 입자의 제조시 질산은의 농도가 낮을수록 구형의 입자가 형성되었으며 입자 크기도 감소하였다. 환원제로써는 NaBH_4 수용액을 사용하였을 경우 구형의 나노입자를 제조할 수 있었다. 크기의 입자를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 계면활성제의 첨가 유무에 따라 합성되는 입자의 크기분포 및 분산성이 달라졌는데, SDS를 첨가하여 제조한 Ag 입자는 약 10-20 nm의 입자크기를 나타내었으며, 비교적 장시간 안정한 상태로 존재하였다. 반면에 계면활성제를 사용하지 않은 경우 입자의 응집이 발생하여 마이크론크기의 조대한 입자가 형성되었으며, 분산성도 급속히 감소하여 입자의 침전이 이루어졌다. 본 실험을 통하여 액상환원법을 이용하여 10-20 nm의 크기를 갖는 구형의 Ag 나노입자를 합성할 수 있었으며, 질산은 몰농도와 환원제 그리고 계면활성제의 첨가등 합성조건을 조절하여 입자의 크기를 제어할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 조선대학교 학술 연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park and J. D. Mun, J. Microelectronics and packaging Soc., **40** (1999) 25.
2. M. Skurski, M. Smith, R. Draudt, D. amey, S. Horowitz and M. Champ, Int. J. Microcircuits and Electronic Packaging, **21** (1998) 355.
3. K. Nagashima, T. Hameda and A. Kanto, J. Mater. Sci., **26** (1991) 2477.
4. 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, SID'02 Digest, (2002) 752.
5. K. S. Chou and C. Y. Ren, Mater. Chem. and Phys., **64** (2000) 241.
6. T. Fujimoto, "New Introduction to Surface Active Agents", Sanyo Chemical Industries Ltd. 1984.
7. M. S. Kim, Specialty Chemical Symposium, (1991) 79.
8. Y. Xuan and Q. Li, Int. J. Heat Fluid Fl. **21** (2000) 58.
9. S. Kundu, S. K. Chosh, M. Mandal and T. Pal, Bull. Mater. Sci., **6** (2002) 577.
10. N. Shirtcliffe, U. Nickel and S. Schneider, J. Collid Interface Sci., **211** (1999) 122.
11. A. M. Ahern and R. J. Garrell, Anal. Chem., **59** (1987) 2816.
12. C. C. Vukovic and J. M. Nedeljkovic, Langmuir, **9** (1993) 980.