

불활성 증발 응축방법으로 제조된 금과 은 나노입자의 소결특성

이승현 · 민동열 · 이광민*

전남대학교 공과대학 신소재공학부 및 기능성 표면공학연구소

Sintering Characteristics of Au and Ag Nanoparticles Prepared by Inert Gas Condensation

Seung Hyun Lee, Dong Ryoul Min and Kwang Min Lee*

Department of Materials Science & Engineering, Chonnam National University,

Research Institute for Functional Surface Engineering

Gwangju 500-757, Korea

(Received May 7, 2007; Accepted June 2, 2007)

Abstract The purpose of this study was to analyze the sintering characteristics of gold and silver nanoparticles. In this study, gold and silver nanoparticles were prepared by using Inert Gas Condensation (IGC). The sintering temperatures for gold and silver nanoparticles were 100~1000°C and 100~500°C, respectively. The sintering characteristics of gold and silver nanoparticles prepared by IGC were evaluated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). Gold and silver nanoparticles with the size of 1~100 nm and 10~100 nm, respectively, were obtained. The size of sintered gold and silver nanoparticles increased with an increase in the sintering temperature. XRD data showed that silver nanoparticles were similar with polycrystal single-phase.

Keywords : Nano particles, Gold, Silver, Sintering

1. 서 론

최근 과학 분야에서 가장 흔하게 사용되는 용어가 나노기술이다. 이는 나노기술이 과학 기술 전반에 걸쳐 영향을 미치고 있음을 의미하며, 또한 21세기에 가장 부각되고 있는 기술이 나노기술이라는 점은 많은 과학자들의 일치된 견해이다.

수 nm에서 수십 nm까지의 크기를 갖는 나노분말 재료는 μm 크기의 분말재료와는 달리 재료의 기본 특성인 강도, 자기적/전기적 특성 및 흡수성, 촉매능, 흡착능 등이 혁신적으로 증가하는 특징이 있어, 소재, 기계, 전기, 전자분야는 물론이거니와 촉매, 의학 및 생명공학 등의 각종 산업분야에 걸쳐서 나노금속분말재료의 응용이 기대된다.

나노입자를 제조하는 방법에는 스퍼터링법¹⁾,

CVC(Chemical Vapor Condensation)법²⁾, Sol-Gel법³⁾, 화염법⁴⁾, 레이저법⁵⁾ 등 여러 가지가 있다. 여러 가지 제조 방법 중 IGC(Inert Gas Condensation)에 의한 증발-응축 방법은 발열부에 증발금속을 장치하고, 챔버 내에 저압의 Ar, He 등의 불활성 가스의 분위기 중에서 발열체에서 증발된 원자 클러스터와 대류가스가 충돌한 후 열 이동에 의하여 원자가 집합, 합체된 나노입자를 응축시키는 원리이다. Yatsuya는⁶⁾ 알루미늄을 IGC법으로 헬륨 분위기에서 증발실험을 하여 불활성가스, 증발온도, 반응시간의 증가에 따라 입자의 크기가 증가하는 결과를 관찰하였다. 이 후 IGC법을 이용해 Bi, Cu, Pd 등의 나노입자 제조에 관한 연구가 활발히 진행되어 그 특성들이 많이 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾

IGC법으로 제조된 분말은 기존의 화학적 방법이나

*Corresponding Author : [Tel : +82-62-530-1697; E-mail : kmlee@chonnam.ac.kr]

기계적 합금법으로 제조된 분말에 비하여 크기가 미세하고 고순도의 나노입자를 얻을 수 있으며 제조된 입자는 균일한 나노입자 형성과 좁은 크기분포를 갖는다. 입자의 크기는 시료의 증발온도, 대류가스의 종류와 챔버압력으로 조절되며 보통 수 나노에서 수십 나노크기로 제어가 가능하다. 용해된 금속의 표면에서 증발된 금속원자는 액체 질소로 냉각된 cold-finger에 응집되어 원자의 집합체로서의 미립자가 생성된다. 본 연구에서는 금 나노입자 및 은 나노입자를 제조하기 위한 시료로 금과 은 와이어를 사용하였다. 저항가열을 이용하여 텅스텐 발열체에서 증발시켰으며 IGC 증발-응축공정 변수 중 가스 압력과 증발원의 온도를 달리 하였을 때의 생성된 금 나노입자와 은 나노입자의 결정 구조 및 크기, 현상 등에 대하여 조사하였다. 또한 금 나노입자의 경우 100~1000°C까지 각각 100°C 차이의 온도에서 1시간 소결 후 입자의 크기에 대해서 조사를 하였고, 은 나노입자는 100~500°C까지 100°C단위로 소결을 하여 금 나노입자와 은 나노입자의 소결 결과를 비교하여 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 금 시료는 (주)우진케미컬에서 구입한 재료로 99.99% 이상의 순도로 1Φ의 와이어 형태이며 텅스텐 boat에 적합한 크기인 10 mm로 절단하여 사용하였다. 은 시료 역시 1Φ의 와이어 형태이며 10 mm로 절단하였다.

챔버는 로터리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 10⁻⁶ torr 고진공 처리한 후 고 순도의 아르곤가스 분위기 하에서 텅스텐 보트를 저항 가열하여 금과 은 와이어를 증발시켰다. 금과 은 와이어의 증발 시 챔버내의 압력은 아르곤 가스를 가스 유량 조절기(Mass Flow Controller; MFC)를 이용하여 가스량 100~300 sccm을 유입시켜 금은 0.05 torr~2 torr로 조절하였으며, 은은 0.1 torr~1 torr로 조절하였다. 저항가열을 이용한 발열부의 증발온도는 금의 경우 인가전류량을 50A~65A 범위로 달리하여 993°C~1507°C로 조절하였고, 은의 경우 인가전류량을 45A~55A로 변화하여 741°C~1124°C로 조절하였다.

금과 은 와이어의 양은 0.5g, 증발시간은 증발온도에 따라 20-60 sec 범위에서 조절하였다. 증발된 입

자들은 액체질소로 냉각된 cold finger에 응착되며 챔버내의 cold finger의 온도가 상온과 같아지면 챔버를 열어 나노분말을 채취하였다.

제조된 나노입자 중 금 나노입자는 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 1시간씩 소결 한 후 각 온도에서 소결된 입자를 주사전자현미경을 통해 확인했다. 그리고 100~200°C사이의 세부적으로 온도에 따른 변화를 보기위해 20°C 간격으로 120°C, 140°C, 160°C, 180°C의 조건에서 소결을 하였다. 은 나노입자는 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C에서 각 1시간씩 소결 한 후 소결된 입자를 주사전자현미경으로 확인했다. 은 나노입자 역시 100~200°C사이의 세부적으로 확인하기 위해 20°C간격으로 소결을 하였다.

금과 은 나노입자의 공정 조건별로 제조된 입자크기를 알아보기 위해 Cu-grid로 샘플링하였다. 샘플링은 IGC 챔버 내에서 scraper를 이용하여 채취한 파우더 형태의 금과 은 나노입자를 초음파 세척기를 통해 세척하고, Cu-grid로 입자를 뜨는 식으로 하여 제조했다. 공정 조건별로 준비된 Cu-grid를 투과전자현미경으로 확인하여 금과 은 나노분말입자의 크기를 확인하였다.

Cold finger에서 채취한 나노분말 입자의 형상을 관찰하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, HITACHI, S-4700)으로 분말의 형태와 크기를 관찰하였으며, 생성된 분말의 새로운 상 생성 등을 알아보기 위해 X-선 회절시험(Rigaku, DMAX/1200)을 하였다.

또한 제조된 금 나노입자는 100~1000°C 사이를 100°C 간격으로 각 온도별 1시간씩 소결한 후 그 형태와 크기를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 은 나노입자 역시 100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C의 온도에서 1시간씩 각각 소결한 후 주사전자현미경으로 관찰했다. 각 온도별 입자의 크기는 SEM을 통해 확인한 입자의 크기를 10회씩 재어 평균을 내는 방식으로 조사했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분말의 특성

3.1.1. 금과 은 나노분말입자의 X-선 회절시험

그림 1은 IGC 공정 압력변화와 증발온도 변화에

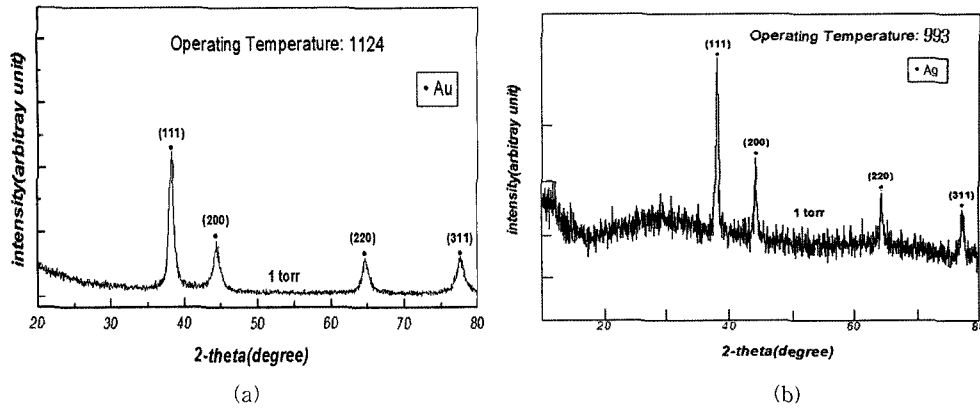


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Au and Ag nanoparticles : (a) Au (b) Ag.

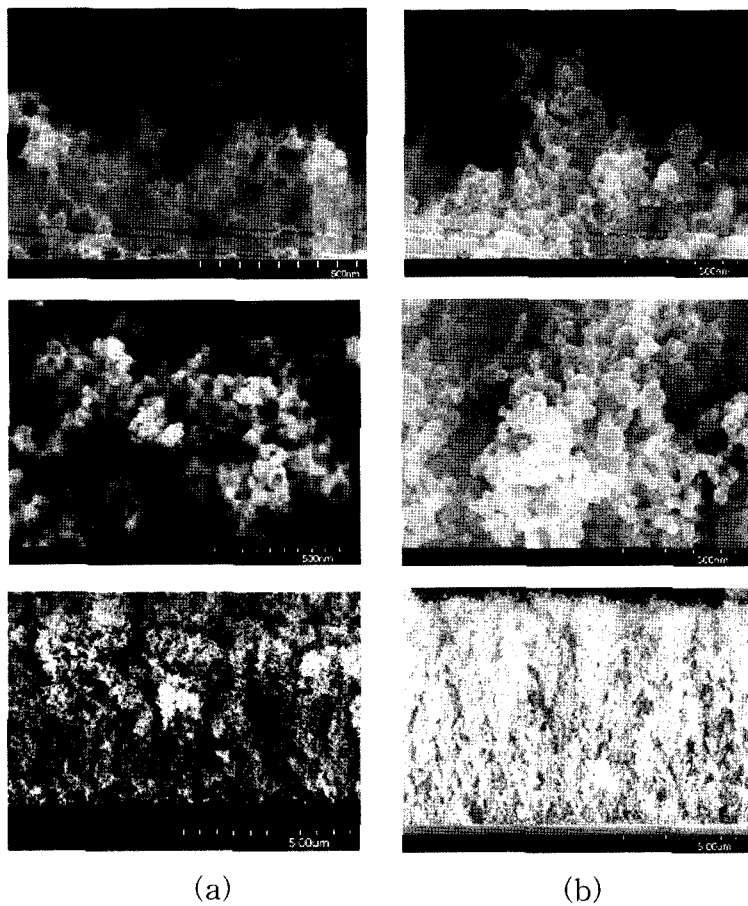


Fig. 2. Au and Ag FE-SEM morphologies : (a) Au (b) Ag.

따라 cold finger에 형성된 금과 은 나노분말을 채취하여 X선 회절시험 분석을 한 결과이다. 그림 1의 (a)는 금의 나노입자의 X선 회절시험 분석결과이다.

1124°C, 1 torr의 압력에서 금 나노입자를 제조하였다. 제조된 입자의 각 피크로부터 결정은 (111), (200), (220), (311)의 결정면을 갖는 것을 알 수 있으며,

X선 회절시험 결과로부터 다결정의 단일상 금 입자가 생성되었음을 알 수 있다. 그림 1의 (b)는 은 나노입자의 X선 회절시험 분석결과이다. 993°C에서 1 torr로 압력을 맞춘 후 생성된 나노입자를 X선 회절시험으로 분석하였으며, 금 나노입자와 마찬가지로 (111), (200), (220), (311)의 결정면을 갖는 다결정 단일상의 은 입자가 생성되었음을 알 수 있다.

생성된 나노분말입자는 cold finger 표면에서부터 체인 형태로 증착되는 것을 볼 수 있다. 그리고 시간이 지남에 따라 생성되는 나노분말입자는 석영에서 두꺼운 층을 이루며 위로의 방향성을 보이는 주상조직 형태로 성장하는 것을 볼 수 있다. 생성된 나노분말입자는 대체적으로 균일한 크기분포를 가지며, 구형을 유지하고 있었다.

3.1.2. 생성된 금과 은 나노분말입자의 형태

그림 2는 IGC로 제조된 금 나노입자 및 은 나노입자의 입자형태를 확인하기 위해 생성된 시편을 SEM으로 관찰한 결과이다. 시편은 IGC의 cold finger의 석영위에 증착되어있는 것을 사용하였으며,

3.1.3. 금과 은 나노분말입자의 미세구조 특성

그림 3(a), (b)는 금 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과로서 명시야상(bright-field image)과 제한시야회절(selected area diffraction : SAD)패턴 결과들이다. 그림 3(b)는 금 나노입자에 대한 제한시야

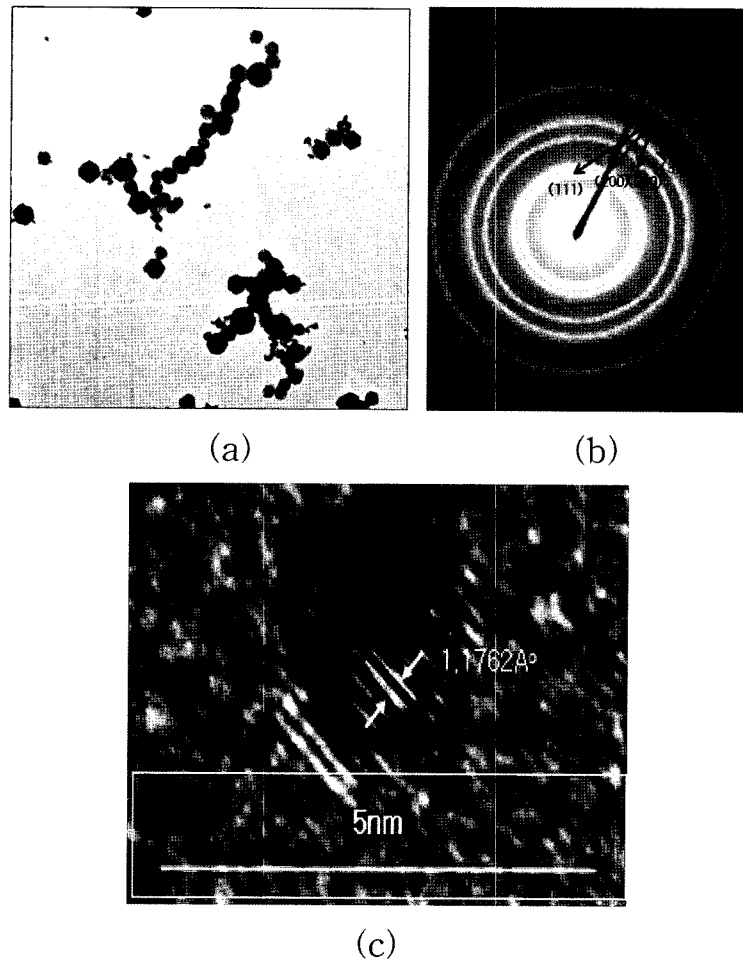


Fig. 3. Transmission electron micrographs of gold nanoparticles processed with IGC : (a) bright field image (b) SAD pattern (c) lattice fringe on the plane of (111).

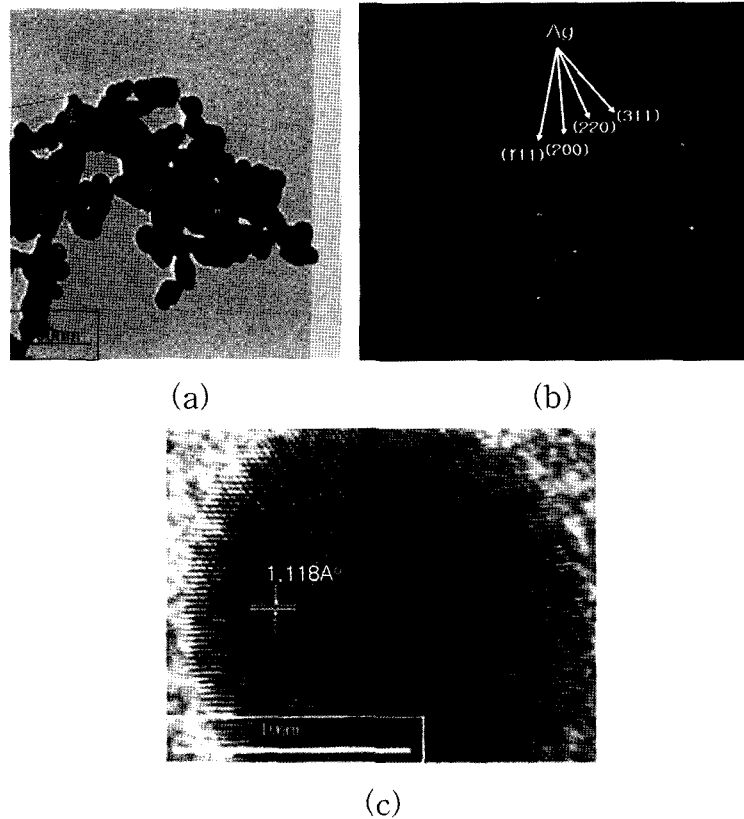


Fig. 4. Transmission electron micrographs of silver nanoparticles processed with IGC : (a) bright field image (b) SAD pattern (c) lattice fringe on the plane of (111).

회절패턴이며 제한시야회절패턴은 (111), (200), (220), (311)면지수를 갖는 확산 링(diffused ring)패턴을 보임에 따라 금 나노입자들이 다결정질 상임을 알 수 있었으며 X선 회절분석으로 얻은 결과와도 잘 일치하였다. 이것은 금 나노분말입자의 상이 다결정질임을 보인 Park¹⁰⁾의 실험과도 잘 부합한다. 그림 3(c)는 금 나노입자 결정의 고분해능상을 나타낸다. 그림 3(a)를 보면 생성된 나노입자들은 구형의 5 nm 크기의 비교적 균일한 입자가 생성되었고 그림 3(c)의 격자선 분석결과 (111)면의 1.1762Å의 격자상수를 갖는 단일상의 금 나노입자를 확인할 수 있었다. 그림 4(a), (b)는 은 나노입자의 명시야상과 제한시야 회절 패턴이다. 금 나노입자와 마찬가지로 (b)는 은 나노입자에 대한 제한시야회절패턴이며 제한시야회절 패턴은 (111), (200), (220), (311)면지수를 갖는 확산 링(diffused ring)패턴을 보임에 따라 은 나노입자들이 다결정질 상임을 알 수 있었으며 금 나노입자

와 마찬가지로 X선 회절분석으로 얻은 결과와 잘 일치하였다. 그림 4(c)의 격자선 분석결과 (111)면의 1.118Å의 은 격자상수를 확인할 수 있었다.

3.2. 금과 은 나노입자의 소결

3.2.1. 소결 온도에 따른 입자 성장

입자들의 소결에 의한 크기 및 표면 에너지 등에 대한 연구는 여러 실험으로 그 방법과 내용들이 연구되어왔다. 그 예로 Xing¹¹⁾은 시간을 변수로 하여 1차 입자간의 소결에 따른 입자 크기를 조사하였다. 또한 Lehtinen¹²⁾은 열처리를 통해 표면에너지 감소를 나타내는 입자 결합에 의한 입자 성장을 보고하였다. Shimada¹³⁾은 은 나노입자를 제조하여 소결하는 동안의 입자 크기의 변화를 확인하였고, Magnusson¹⁴⁾은 금 입자에 대한 열 효과에 대해 연구했다.

그림 5는 금 나노입자를 100-1000°C까지의 온도범

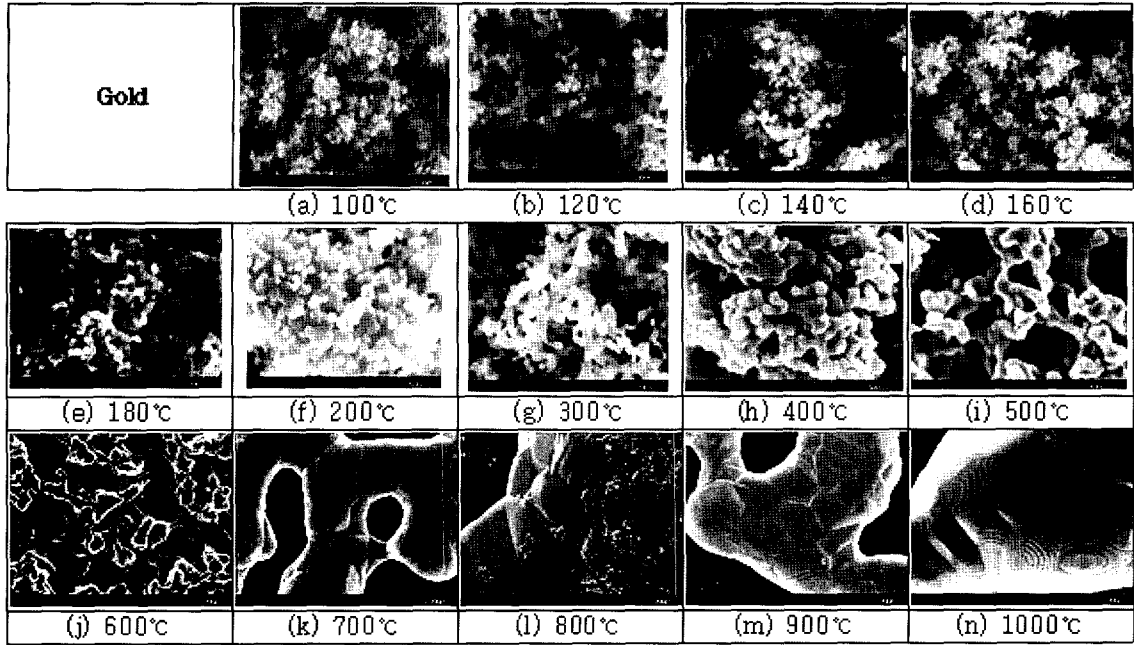


Fig. 5. Scanning electron microscope of sintered Au nanoparticles as a function of exchange temperature : (a) 100°C (b) 120°C (c) 140°C (d) 160°C (e) 180°C (f) 200°C (g) 300°C (h) 400°C (i) 500°C (j) 600°C (k) 700°C (l) 800°C (m) 900°C (n) 1000°C.

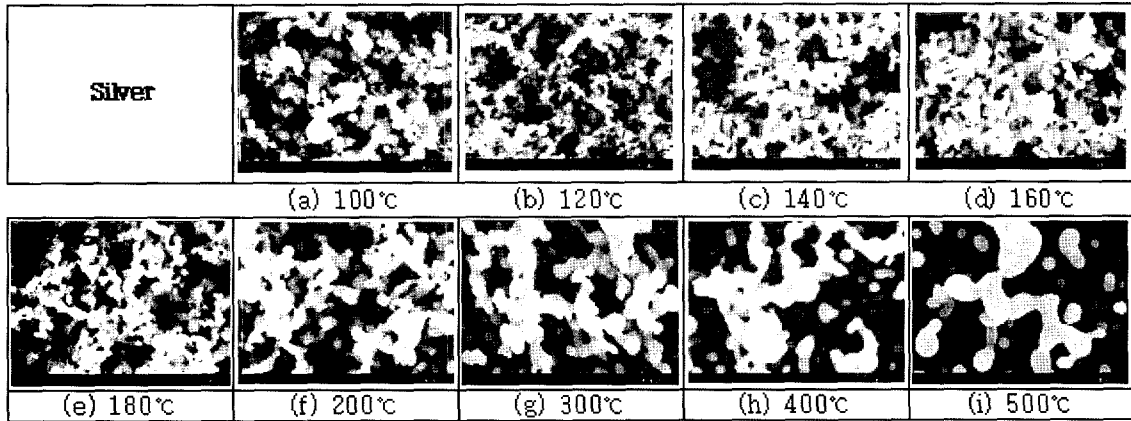


Fig. 6. Scanning electron microscope of sintered Ag nanoparticles as a function of exchange temperature : (a) 100°C (b) 120°C (c) 140°C (d) 160°C (e) 180°C (f) 200°C (g) 300°C (h) 400°C (i) 500°C.

위에서 1시간 동안 100°C 간격으로 소결한 입자에 대한 SEM 사진이다. 또한 100-200°C 사이는 20°C 간격으로 소결을 행하였다. 그림 6은 은 나노입자를 100-500°C까지의 온도범위에서 1시간 동안 100°C 간격으로 소결한 입자의 SEM 사진이다. 또한 100-200°C 사이는 20°C 간격으로 소결을 행하였다. 그림 7은 금과 은 나노입자의 소결 온도에 따른 입자 크

기를 그래프로 표시한 그림이다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 각 온도별로 소결을 했을 때 금 나노입자와 은 나노입자 모두 기본적인 모양은 소결 전과 마찬가지로 체인의 형태를 띄고 있었다. 그러나 소결 온도의 증가에 따라 입자의 크기가 성장하는 것을 알 수 있으며, 금 나노입자와 은 나노입자 모두 500°C에서는 단면의 형태가 덩어

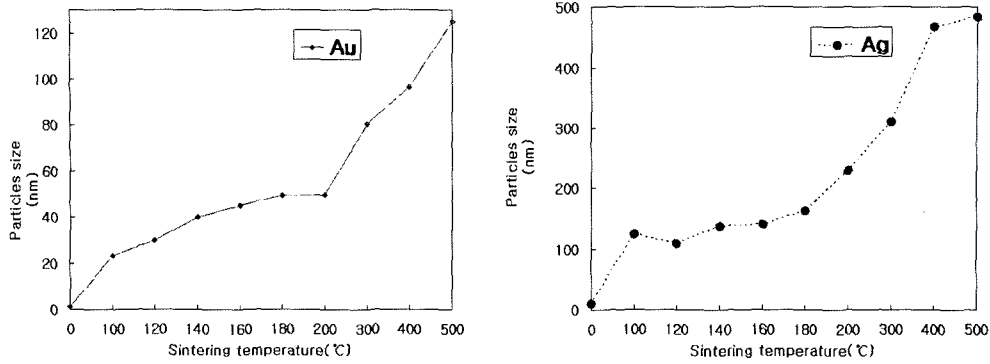


Fig. 7. Size of sintered Au nanoparticles as a function of exchange temperature.

리 모양으로까지 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 금 나노입자의 소결에 따른 입자 성장을 확인한 Nakaso¹⁵⁾등이 연구한 소결에 따른 입자성장 결과와도 잘 부합한다. Nakaso의 연구에서는 gold mesh를 source로 하여 nitrogen 분위기에서 입자를 만드는 Evaporation/Condensation 방법을 사용하였다. 생성된 입자를 각 온도에서 소결을 하였고, 입자가 온도에 따라 성장함을 보고하였다. 은 나노입자의 소결 온도에 따른 입자 성장에 대한 Moon¹⁶⁾의 연구결과에 의하면 평균 입자크기가 20 nm인 입자를 150, 200, 250°C에서 소결을 하여 입자 성장을 관찰하였으며, 은 입자의 소결에 따라 밀도와 전도성의 증가를 보이고, 또한 입자 크기의 성장이 융점 이하의 온도에서 나타남을 보였다.

금 나노입자와 은 나노입자의 형태는 소결 전과 저온 소결 시에는 입자의 형태가 구형에 가까웠으나

소결 온도의 증가에 따라 불특정 형태로 성장함을 알 수 있다. 이것은 주변 입자의 접촉면에서부터 입자의 성장이 진행되기 때문이라고 사료된다. 입자 성장을 확인한 결과 100~200°C 범위에서는 완만한 성장을 이루지만, 300°C 이상에서는 소결에 의한 성장이 두드러지게 나타났다.

금과 은 나노분말입자 모두 마이크론입자에서의 소결보다 낮은 온도에서 소결이 진행이 되는 것을 알 수 있다. 이것은 분말의 크기가 감소함에 따라 빠른 원자 확산 경로인 계면과 입계의 양이 급격하게 증가하기 때문에 소결의 구동력이 증가되어 낮은 온도에서 소결이 가능하며 짧은 시간 안에 소결이 진행되어지기 때문이라고 생각된다.¹⁷⁾

3.2.2. 소결 입자의 미세구조

그림 8은 1 torr 50A에서 제조된 은 입자를

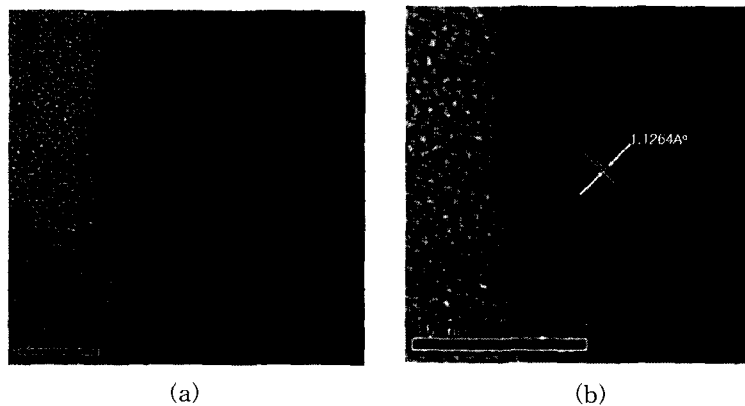


Fig. 8. Transmission electron micrographes of sintered silver nanoparticles processed with IGC : (a) sintered silver nanoparticles (b) lattice fringe on the plane of (111).

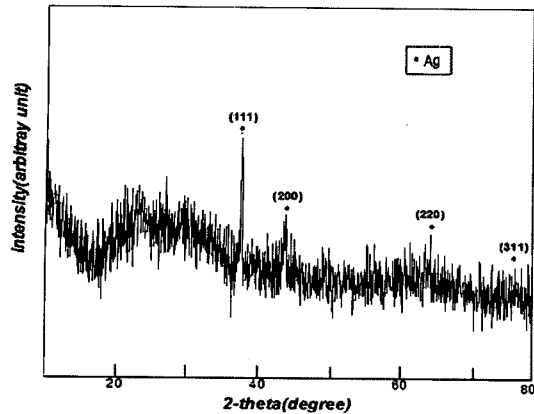


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of sintered Ag nanoparticles.

500°C에서 소결 한 후 그 소결된 입자의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 형태를 확인한 결과이다. 그림 8(a)는 소결된 입자의 TEM 사진이며, 그림 8(b)는 (a) 사진의 흰 사각형 부분의 확대 사진이다. 그림 8(b)에서 면간거리는 1.1264Å으로 (111) 면임을 확인하였다.

그림 9는 은 나노입자의 소결 이 후의 X-선 회절 시험의 분석결과이며, 소결 전 입자의 X-선 회절시험 결과와 마찬가지로 (111), (200), (220), (311)의 결정면을 갖는 다결정 단일상임을 알 수 있다. Moon¹⁶⁾의 은 나노입자를 150°C와 250°C에서 소결한 후 X-선 분석한 결과도 본 연구 결과와 동일한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

1. 투과전자현미경 분석결과 금 나노입자의 경우 증발온도가 1124°C, 챔버압력이 1 torr 분위기에서 균일한 1 nm 크기의 입자가 형성되었고, 은 나노입자의 경우 증발온도 993°C, 챔버압력 1 torr 분위기에서 균일한 10 nm 크기의 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다.

2. 금과 은 나노분말입자의 X-선 분석결과 두 나노입자 모두 다결정 단일상의 입자가 생성됨을 알 수

있었다.

3. 금과 은 나노분말입자의 소결 온도에 따른 크기는 입자의 길이를 재어 평균을 냈으며, 100~200°C 사이의 소결온도에서는 입자가 주변의 입자와 결합을 하는 모습이 보이며, 200~300°C 사이의 소결온도에서는 입자끼리의 결합이 두꺼워지는 것을 볼 수 있었다. 500°C의 소결온도에서는 입자가 덩어리의 형태로 성장한 것을 볼 수 있었다. X-선 분석을 한 결과 소결한 금과 은 나노분말입자가 소결 전과 마찬가지로 다결정 단일상임을 확인하였다.

참고문헌

1. M. C. Barnes, I. D. Jeon, D. Y. kim and N. M. Hwang: J. Crys. Gro., **242** (2002) 455.
2. A. C. Xenoulis, G. doukellis and T. Tsakalagos: Nanostruct. Mat., **10** (1998) 1347.
3. Hyun-SH, Kang-BS: J. The Ame. Cer. Soci. **12** (1994) 3093.
4. Miyaka-S, Kinomura-N, Suzuki-T and Suwa-T: J. Mater. Sci., **12** (1999) 2921.
5. M. I. Baraton and L. Merhari, Mater. Trans, **42** (2001) 1616.
6. Yatsuya, Kasukabc: Uycda, Japanese J. Appl. Phys., **12** (1973) 1675.
7. K. Sattler, J. Muhlbach and E. Rcknagel: Phys. Rev. Lett., **45** (1980) 821.
8. W. Seigel: Annu. Rev. Mater. Sci., **21** (1991) 559.
9. H. Konard, T. Haubold, R. Birringer and H. Gleiter: Nanostruct. Mat., **7** (1996) 605.
10. S.T. Park: Koran J. Mat. Res., **13** (2003) 550.
11. Y. Xing and D.E. Rosner: J. Nanopart. Res., **1** (1999) 277.
12. K. E. J. Lehtinen and M. R. Zachariah: J. Aer. Sci., **33** (2002) 357.
13. M. Shimada, T. Seto and K. Okuyama: J. Chemi. Eng. Jap., **27** (1994) 795.
14. M. H. Magnusson, K. Deppert, J. O. Malm, J. O. Bovin and L. Samuelson: J. Nanopart. Res., **1** (1999) 243.
15. K. Nakaso, M. Shimada, K. Okuyama and K. Deppert: J. Aer. Sci., **33** (2002) 1061.
16. K. S. Moon, H. Dong, R. Maric, S. Pothukuchi, A. Hunt, Y. Li and C.P. Wong: J. Elect. Mat., **34** (2005) 168.
17. R. M. German: Sintering Theory and Practice, **1**, Dae-Woong (1996) 146.