

## The Effect of Particle Size on Rheological Properties of Highly Concentrated Ag Nanosol

Hae-Chon Song<sup>\*,\*\*</sup>, Sahn Nham<sup>\*\*</sup>, Byong-Seok Lee<sup>\*</sup>, Youngmin Choi<sup>\*</sup>, and Beyong-Hwan Ryu<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>Device Material Research Center, Advanced Material Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received October 24, 2008; Revised November 24, 2008; Accepted December 2, 2008)

### 초 고농도 Ag 나노 졸의 입자크기 제어가 잉크 점성거동에 미치는 영향

송해천<sup>\*,\*\*</sup> · 남 산<sup>\*\*</sup> · 이병석<sup>\*</sup> · 최영민<sup>\*</sup> · 류병환<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국화학연구원 소자재료연구센터

<sup>\*\*</sup>고려대학교 신소재공학과

(2008년 10월 24일 접수 ; 2008년 11월 24일 수정 ; 2008년 12월 2일 승인)

#### ABSTRACT

The rheological properties of highly concentrated Ag nano sol depending on particle size were studied. The Ag nano sol was prepared by reducing the Ag ion in aqueous solution. The size of Ag nano particle was controlled by two steps of nucleation and growth, and the thickness of adsorption layer was varied by molecular weight of polyelectrolytes. The polyelectrolytes acted as not only ionic complex agent in ionic state and but also dispersant after formation of Ag nano sol. The effective volume was controlled by combination of varying the molecular weight of polyelectrolytes and the size Ag nano sol. The particle size and the viscosity of nano sol were characterized by particle size analyzer, HR-TEM and cone & plate viscometer. It was found that the 10 nm and 40 nm-sized Ag nano sols were prepared by controlling the nucleation and growth steps, respectively. Finally, we could prepare highly concentrated Ag nano sol over 50 wt%.

**Key words :** Ag, Nano sol, Polyelectrolytes, Ink, Ink-jetting

#### 1. 서 론

잉크젯팅법을 비롯한 프린팅 기법에 의한 3차원 직접 부품의 제조에서 미세라인 형성 및 열처리 후 전극의 연결성과 높은 전기 전도도를 위하여 유동성이 좋은 고농도의 은 나노 잉크가 필요하다. 은 나노입자를 합성하는 방법은 여러 가지가 보고 되었는데, 화학적 방법을 이용한 입자 제조 방법은 기체상에서 수소 등의 환원제를 넣어 금속 전구체를 환원시키는 기체 환원법이 있고,<sup>1)</sup> 고온 환원 분위기에서 전구체를 환원시키는 에어로젤 열 분해 방법,<sup>2)</sup> 가장 널리 사용되는 액상법인 공침법 등이 있다.<sup>3)</sup> 이 중에서 액상 환원법은 제조 공정이 간단하고, 계면 활성제, 농도, 온도, pH 등에 따라 입자 크기 조절이 가능하며 비교적 크기 분포가 균일하게 합성할 수 있어 널리 쓰이고 있다.<sup>4,6)</sup> 그 중 폴리올 용매를 이용한 합성방법은 균일한 크기의 나노입자 형성이 용이하여 연구가 많이 이루어지고 있고, 이는 ethylene glycol 등의 용매에 polyvinyl

pyrrolidone (PVP) 등의 안정화제를 첨가한 후, 은염 등을 환원하여 나노입자를 얻는 방법이다.<sup>7)</sup>

잉크젯 프린팅 방식에 적용하기 위해 저점도 잉크의 설계가 필요하다. 잉크의 점도는 크게 나노 금속입자의 농도, 분산을 위한 유기물 분산제, 그리고 용매에 의존하며, 가능한 고농도의 나노 입자를 포함한 콜로이드를 기반으로 한다. 콜로이드 잉크의 농도가 높을수록 인쇄공정에서 나노 입자의 패킹을 밀집하게 형성할 수 있고 이는 치밀하고 균일한 배선을 형성하여 막의 저항을 낮출 수 있다.

한편, 고농도의 콜로이드는 일반적으로 분산 및 저장안정성이 떨어지기 때문에 분산제의 선정이 중요하다. 분산제는 콜로이드 용액의 안정성뿐만 아니라, 금속막 형성 시, 나노입자 사이에 불순물로 작용하여, 저항을 높게 할 수 있으므로 최적화가 필요하다.<sup>8)</sup>

이 연구에서는 고가의 장치를 사용하지 않으며 환경친화적인 수계의 용액화학적 방법을 이용하여 고농도 은 나노 졸을 제조하고 입자의 크기에 따라서 유변특성을 제어하고자 하였다. 입자크기의 제어는 Ag 입자의 핵 생성 단계와 성장단계를 조절하여 달성할 수 있었으며, 입자크기가 변화함에 따라 동일 농도에서 유효체적이 달라져서

<sup>†</sup>Corresponding author : Beyong-Hwan Ryu  
E-mail : bhryu@kriect.re.kr

Tel : +82-42-860-7365 Fax : +82-42-861-4151

입자간 상호작용이 변화하여 결국 은 나노 졸의 점성거동에 큰 영향을 주게 된다.

잉크젯팅을 위해서는 노즐에서 은 나노 졸이 분사되어야 하기 때문에 졸의 유변거동 혹은 점성거동은 매우 중요하다. 따라서 이 연구에서는 점성이 낮은 잉크젯용 고농도 은 나노 졸을 합성하기 위하여 (1) 졸의 입자크기, 고농도 은 나노 졸의 점성에 미치는 영향을 파악하고자 하며, 더욱 입자크기에 따른 (2) 은 나노 졸의 최저점성을 갖기 위해 고분자전해질의 최적의 양 [R=음이온 (COO<sup>-</sup>)/은 이온 (Ag<sup>+</sup>)의 몰비율], 그리고 (3) 이 때 고분자전해질의 분자량 (Mw)의 변화가 은 나노 졸의 점성거동에 미치는 영향에 대하여 알아보하고자 한다.

2. 실험 방법

고농도 은(Ag) 나노 졸은 수계 액상환원법에 의해 합성하였다. 즉 필요양은 은염과 고분자 전해질을 2차 증류수에 용해시키고 교반하면서, 상온에서 환원제를 주입하여 은 나노 졸을 합성하였다. 출발물질로는 AgNO<sub>3</sub> (시약급; 99+%, Aldrich)를 사용하고 고분자전해질은 poly(acrylic acid, sodium salt) 45 wt% [CH<sub>2</sub>CH(CO<sub>2</sub>Na)]<sub>n</sub>, 환원제는 hydrazine (시약급; H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Aldrich)을 사용하였다. 여기에서 환원제의 양을 변화함에 따라서 seed를 생성하고 입자를 성장시켰다.

시료의 분석을 위하여 합성종료 후 2차 증류수를 이용하여 5000 ppm이 되게 희석하였다. 이를 XRD (Graphite-Monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX-2200V Diffractometer)로 시료의 상(phase)을 확인하였고, 입도분석기 (ELS-800, Otsuka, Japan)를 이용하여 은 입자의 크기 및 입도분포를 측정하였다. 합성된 졸의 은 입자의 형태관찰은 HR-TEM (EM-912, Carl Zeiss, Germany), 성균관대학교의 HR-TEM(JEM-3011, JEOL, Japan)을 이용하였다. 그

Table 1. Amount of Adsorbed Polyelectrolyte (Mw= 15,000) on Silver Nano Particles

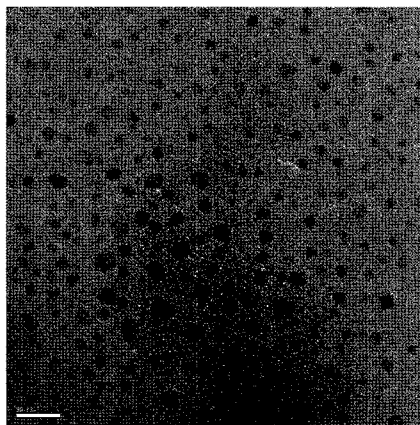
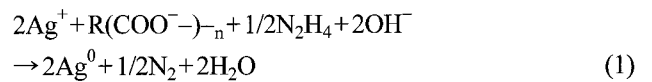
R=(COO <sup>-</sup> /Ag <sup>+</sup> )	10 nm particle (mg/m <sup>2</sup> )	40 nm particle (mg/m <sup>2</sup> )
0.01	0.15	1.22
0.03	0.50	3.68
0.05	0.76	6.12
0.07	1.07	8.56
0.1	1.53	12.22

리고 점도는 cone & plate 점도계 (VT550-HAAKE, Germany)로 측정하였다.

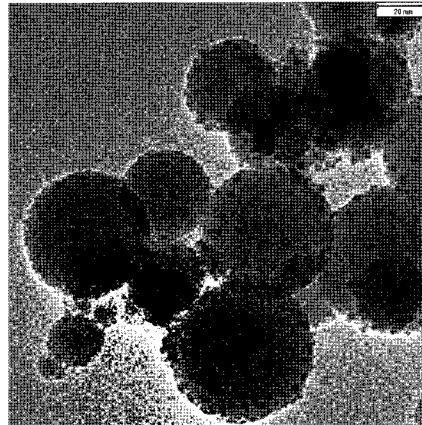
3. 실험 결과

3.1. 은 나노 졸의 입자크기 제어

고농도 은 나노 졸의 점성거동을 유효체적 제어를 통하여 제어하고자 하였다. 이를 위하여 은 나노 입자크기 제어는 핵생성과 성장의 단계로 제어하였고, 분산 안정성 제어를 위한 흡착층의 두께는 고분자 전해질의 분자량으로 변화하였다. 구체적인 입자의 생성방법은 다음과 같이, 은 염 수용액에 고분자전해질을 첨가하여 고분자전해질과 금속염의 착체를 형성한 후 환원제를 투입하여 식 (1)과 같이 환원된 은 나노입자를 합성한다. 이때 환원제의 양을 제어하여 핵생성(nucleation) 단계와 입자성장(growth)의 단계를 제어하여 은 나노 입자크기가 10 nm, 40 nm인 은나노 졸을 합성하였다. 입자크기 변화, 즉 코어입자의 크기제어를 통하여 유효체적( $\phi_{eff}$ ) 크기를 제어하고자 한다.<sup>9)</sup> 단,  $\phi$ 는 졸의 농도,  $\delta$ 는 고분자흡착층의 두께,  $a$ 는 입자의 반경이다.



(a) 10nm



(b) 40nm

Fig. 1. TEM image of Ag nano sol. (a) 10 nm and (b) 40 nm.

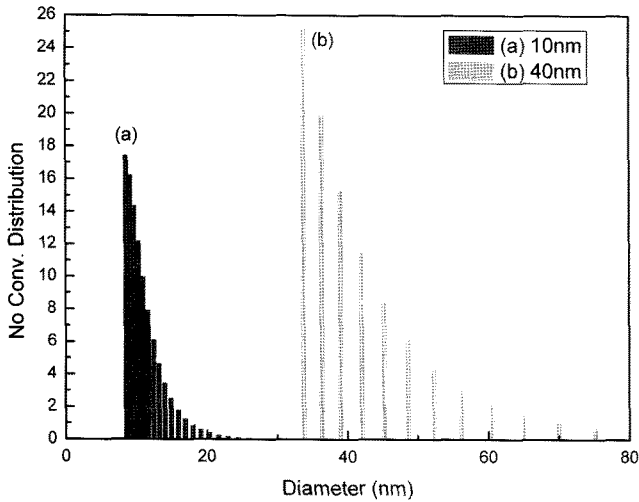


Fig. 2. Result of size and distribution of Ag nano sol. (a) 10 nm, (b) 40 nm.

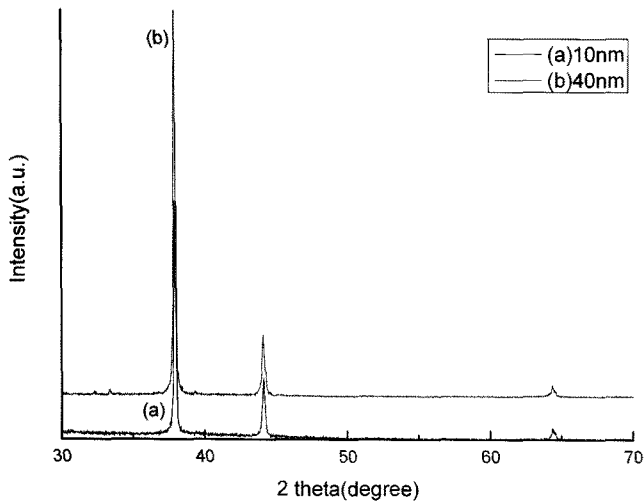


Fig. 3. XRD patterns of Ag nano sol. (a) 10 nm and (b) 40 nm.

$$\phi_{\text{eff}} = \phi(1 + \delta/a)^3 \quad (2)$$

분자량 15000인 고분자전해질을 사용하여 50 wt% 수계 은 나노 졸을 합성하고 입자크기의 변화를 관찰하여 HRTEM과 입도분포 결과를 각각 Figs. 1, 2에 나타내었으며, 그 결과 은 나노 입자의 크기가 10 nm, 40 nm인 졸을 합성 할 수 있었다. 또한 입자크기에 따라 결정상의 정도를 파악하고자 Fig. 3에 XRD 패턴을 확인한 결과, 입자 크기가 큰 입자의 주 피크의 강도가 매우 크게 나타난 것으로 보아 작은 입자의 응집형태가 아니라 하나의 큰 입자로 성장한 것으로 보인다.

### 3.2. 분산제의 양 변화 (R비 변화)

은 나노 졸의 입자크기가 10 nm와 40 nm인 은 나노 졸이 분산하는데 필요한 분산제의 양에 미치는 영향을 조사하고자, 은 나노 입자에 대하여 고분자 전해질의 양

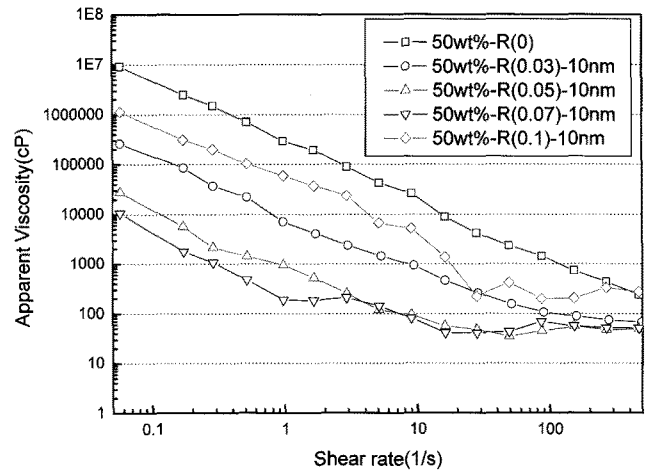


Fig. 4. Viscosities of Ag nano sol vs. R[COO<sup>-</sup>/Ag<sup>+</sup>] at 10 nm.

(R=[COO<sup>-</sup>/Ag<sup>+</sup>])을 변화시킨 50 wt% 은 나노 졸의 점성 거동을 살펴 보았다. Fig. 4는 50 wt% 은 나노 졸의 입자 크기가 10 nm인 경우 R비 변화에 따라 점성변화를 고분자전해질의 양 변화에 대하여 관찰한 것이다. 수계 은 나노 졸을 합성할 때 은 이온과 고분자 전해질의 몰비를 변화하였다. 고분자 전해질은 은 나노 입자를 합성할 때 착체 형성으로 입자의 성장에 관여하지만 합성 후에는 은 나노 입자표면에 흡착하여 음이온(COO<sup>-</sup>)<sub>n</sub>에 의하여 입자의 표면에 전기2중층을 형성하여 은 나노 졸의 분산 안정성에 기여하게 된다. 본 실험에서 고분자전해질의 첨가 양 변화가 농도가 50 wt%인 10 nm 크기의 은 나노 졸의 유변특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. 고분자전해질이 첨가되지 않은 경우에는 은 나노 졸의 점성이 매우 높은 것을 볼 수 있었다. 그러나 고분자전해질의 첨가 양이 점차 증가하면서 입자의 표면에 흡착되어 분산 안정성을 제공하면서 은 나노 졸의 점성은 점차 낮아지고, R비가 0.07일 때 가장 낮은 점도를 나타내었다. 이는 은 나노 입자 사이에 상호작용을 가장 적게 해주는, 즉 분산성을 제공하는데 필요한 최적의 첨가량이 R=0.07이라는 것을 말한다. 그러나 점차 R이 증가하여 R=0.1에서는 은 나노 졸의 점성이 급격히 높아짐을 볼 수 있었다. 이와 같이, 은 나노 졸의 점성을 최저로 유지하는 최적의 분산제량이 존재하는 반면, 은 나노 졸의 점성이 급격히 높아지는 것은 은 나노 입자 표면에 흡착되고 남은 여분의 분산제가(은 나노 졸 내에) free polymer로 존재하고 이로 인하여 입자간 상호작용이 증가하여 점성이 증가하였다고 판단된다.

Fig. 5는 50 wt% 은 나노 졸의 입자크기가 40 nm인 경우의 점성변화를 고분자전해질의 양변화에 대하여 관찰한 것이다. 먼저 고분자 전해질이 전혀 첨가되지 않은 R=0인 경우 은 나노 졸의 점성은 분산제를 첨가한 것에 비하여 매우 높은 점도를 보였다. 고분자 전해질의 몰비

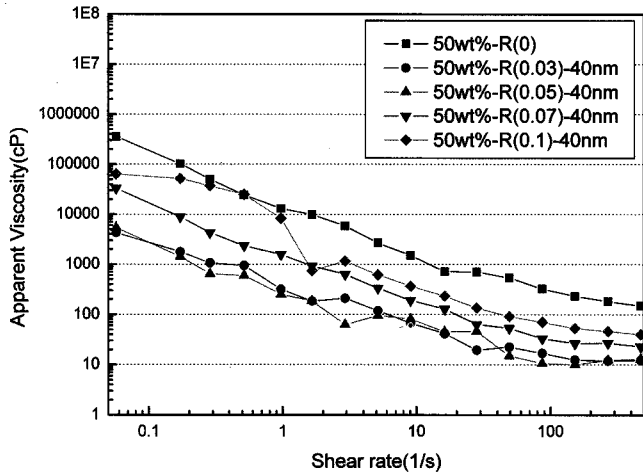


Fig. 5. Viscosities of Ag nano sol vs.  $R[COO^-/Ag^+]$  at 40 nm.

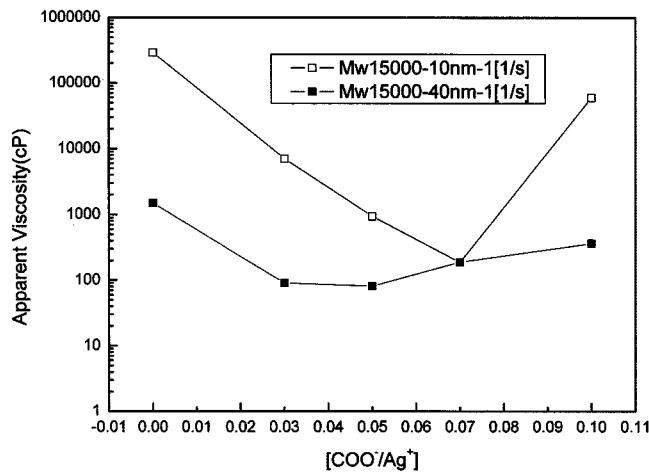


Fig. 6. Viscosities of Ag nano sol vs.  $R[COO^-/Ag^+]$ , where, shear rate = 1/s.

를 변화시켜가며 합성하고 점도를 측정된 결과, 고분자 전해질의 양이  $R=0.05$ 일 때에 은 나노 졸의 점도가 가장 낮았다. 그러나 고분자 전해질의 양이  $R=0.07$ 이나  $R=0.1$  정도로 많아지면 점도가 다시 높게 나타났다. 이는 10 nm 크기의 은 나노 졸의 경우와 마찬가지로 은 나노입자에 흡착되고 남은 분산제가 free polymer로 졸 내에 존재하기 때문이라고 생각된다.

Figs. 4와 5를 비교한 Fig. 6을 보면, 10 nm보다 40 nm 크기의 은 나노 졸의 점도가 가장 낮을 때의 분산제  $[COO^-/Ag^+]$ 의 비율이 다르다는 것을 확인 할 수 있었다. 10 nm보다 40 nm 크기의 은 나노 졸에서  $[COO^-/Ag^+]$ 의 비율(첨가량)이 더 적게 나타났다. 이는 단위 무게당 차지하는 비표면적이 40 nm의 경우  $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 10 nm의 경우  $57.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 비하여 매우 적은 것을 고려하면, 필요한 적절량의 분산제 양이 40 nm의 경우가  $R=0.05$ 이고 10 nm의 경우 ( $R=0.07$ ) 보다 적은 것으로 나타났다. 한편

이를 입자의 크기에 따라 최적의 점성을 나타내는 고분자 전해질의 비율(R)에서 흡착밀도를 계산하여 보면 10 nm 입자의 경우 약  $1 \text{ mg}/\text{m}^2$ , 40 nm에서는 약  $6 \text{ mg}/\text{m}^2$ 이었다. 입자의 유효체적을 고려해보면 입자크기가 작은 경우(예; 10 nm)가 더 크게 작용하여 입자간 상호작용이 더 크게 나타난 것이고, 이는 은 나노입자 표면에 흡착한 고분자 전해질의 양의 흡착밀도에 영향을 미친 것으로 판단된다. 입자의 흡착밀도는 높은 전단속도에서도 안정한 분산성을 제공하여 40 nm로 큰 은 나노 졸의 경우가 전단속도 100/sec에서도 약 10 cP로 낮은 점성을 나타낼 수 있는 것으로 고려된다.

### 3.3. 고분자 전해질의 분자량 변화

잉크 조성 중 첨가하는 고분자 전해질 등은 입자표면에 loop나 tail 등으로 흡착되어 이들 고분자 흡착층의 반발력에 의하여 입자의 분산안정성을 제공한다.<sup>12)</sup>

이 연구에서는 고분자 전해질의 분자량 변화에 따라 은 나노 졸을 합성하였으며, 각각 고분자 전해질의 분자량은 5000, 8000, 15000, 30000이었다. 은 나노 입자표면에 흡착된 고분자 전해질 흡착층은 입자간 입체장애(steric hindrance) 효과 및 전기이중층(electric double layer)의 반발 효과를 동시에 제공하여 은 나노 졸에 분산안정성을 제공하게 된다. 이 때 흡착층의 두께는 흡착된 분산제의 크기 즉 고분자 전해질의 분자량과 밀접한 관계가 있고, 분산력 제공을 위한 적절한 흡착층의 두께가 필요하다.<sup>10)</sup>

Fig. 7에서 입자 크기가 10 nm이고 고분자 전해질의 첨가비율 R이 0.07로 합성한 은 나노 졸의 고분자 전해질의 분자량에 따른 점도 결과를 나타내었다. Fig. 8은 은 입자 크기가 40 nm이고 고분자 전해질의 R비가 0.05로 합성한 은 나노 졸의 점도를 나타내었다. Figs. 7과 8에서 보면 낮은 점성을 가지는 R비율 중에서 분자량이 8000과

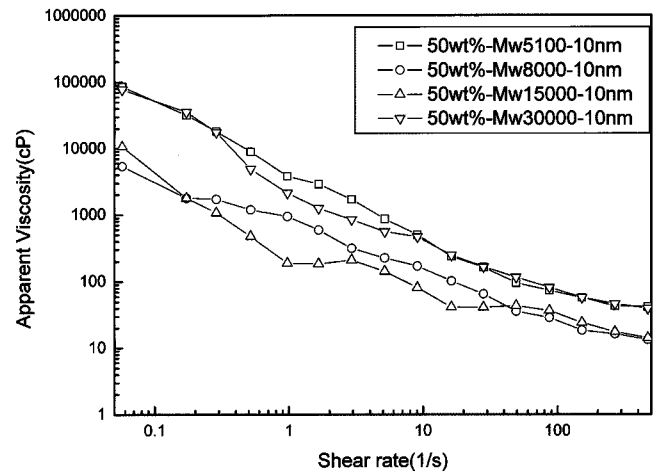


Fig. 7. Viscosities of Ag nano sol(10 nm) vs. molecular weight of polyelectrolytes.

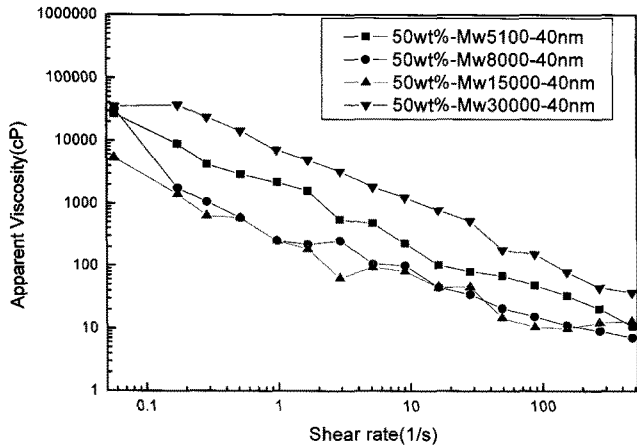


Fig. 8. Viscosities of Ag nano sol(40 nm) vs. molecular weight of polyelectrolytes.

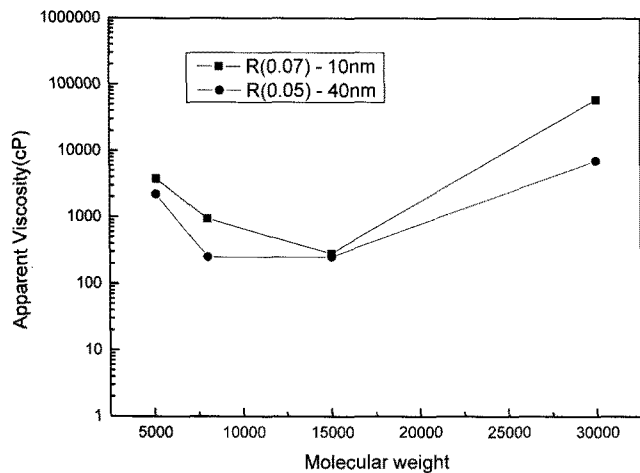


Fig. 9. Viscosity of Ag nano sol depending on molecular weight at proper amount of polyelectrolytes, where, shear rate = 1/sec.

15000일 때 가장 낮은 점성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 은 나노 입자를 둘러싼 고분자전해질 흡착층의 적절한 두께를 의미한다. 분자량이 5000인 은 나노 졸의 점도는 상대적이지만 체인의 길이가 너무 짧기 때문에 은 이온에 흡착하는 고분자전해질 중에서 흡착층이 너무 얇아 입자의 응집을 유발하게 되는 것으로 판단되었다. 한편, 분자량이 30000인 은 나노 졸의 경우 은 이온에 흡착한 흡착층이 너무 두꺼워서 상호작용이 크게 증가하여 나타났거나, 이웃한 은 나노입자까지 같이 응집하여 점도가 증가한 것으로 판단된다.

고분자전해질의 분자량을 변화에 따라 합성한 50 wt% 은 나노 졸의 점도를 전단속도 1/sec에서 점성을 정리하여 Fig. 9에 나타내었다. 은 나노 입자의 크기가 10 nm에서 고분자전해질의 비율이 0.07일 때 낮은 점도를 나타내었고 은 나노 입자의 크기가 40 nm에서는 고분자전해질

의 비율이 0.05에서 낮은 점도를 나타내었다. 그리고 분자량이 30000>5000>8000>15000순으로 점도가 높게 측정되었다. 이는 고분자 전해질의 흡착층(Loop & tail)의 두께가 은 나노 졸의 분산성에 크게 영향을 주었다는 것을 알 수 있고,<sup>11)</sup> 이 연구에서는 분자량이 8000 혹은 15,000인 고분자전해질이 은 나노 졸의 분산성 제공에 가장 적절한 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

액상환원법에 의해 잉크젯용 고농도 은 나노 졸을 합성하는데 있어서, 입자크기 변화가 은 나노 졸의 점성거동에 미치는 영향에 대하여 조사하고자, 입자크기 변화, 고분자 전해질의 최적흡착량, 그리고 고분자전해질의 분자량을 변화시키면서 이들변수에 따른 고농도 은 나노 졸의 점성거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 은 나노 잉크합성은 seed생성 단계와 growth의 단계로 나누어 조절하여 10 nm와 40 nm의 입자크기를 갖는 은 나노 잉크를 선택적으로 합성할 수 있었다. 동일 농도에서 입자의 크기가 40 nm인 은 나노 잉크가 10 nm의 은 나노 잉크보다 유효체적이 더 낮아 더 낮은 점성거동을 보였다.

2. 10 nm와 40 nm 크기의 은 나노 졸 잉크에서 최저의 점성을 나타내는 고분자 전해질의 비율(R)에서 흡착된 고분자전해질의 양은 10 nm에서는 약 1 mg/m<sup>2</sup>, 40 nm에서는 약 6 mg/m<sup>2</sup>이었다.

3. 은 나노 졸의 분산안전성은 분자량이 8000과 15000인 고분자 전해질에서 가장 낮은 점성을 나타냄으로써 흡착층의 두께가 가장 적합함을 알 수 있었다.

#### Acknowledgment

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, "High-resolution Inkjet Printing of All-polymer Transistor Circuits," *Science*, **290** 2123-26 (2000).
2. M. Yamada, M. Maesaka, M. Kurihara, M. Sakamoto, and M. Miyake, "Novel Synthetic Approach to Creating PtCo Alloy Nanoparticles by Reduction of Metal Coordination Nano-polymers," *Chem. Commun.*, 4851-53 (2005).
3. J. H. Kim, T. A. Germer, G. W. Mulholland, and S. H. Ehrman, "Size-Monodisperse Metal Nanoparticles via Hydrogen-Free Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **7** 518-21 (2002).

4. Y. Xia and Y. Sun, "Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles," *Science*, **13** 2176-79 (2002).
5. K. Esumi, T. Tano, K. Torigoe, and K. Meguro, "Preparation and Characterization of Bimetallic Palladium-copper Colloids by Thermal Decomposition of Their Acetate Compounds in Organic Solvents," *Chem. Mater.*, **2** 564-67 (1990).
6. H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, and G. Q. Xu, "Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinylpyrrolidone)," *Langmuir*, **12** 909-12 (1996).
7. Y. sun and Y. Xia, "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process," *Adv. Mater.*, **11** 833-37 (2002).
8. J. H. Moon, G. R. Yi, S. Y. Lee, J. H. So, Y. S. Kim, Y. K. Yoon, Y. S. Cho, and S. M. Yang, "Colloidal Engineering for Nano-Bio Fusion Research," *Korean Chem. Eng.*, **46** 647-59 (2008).
9. B. H. Tan, K. C. Tam, Y. C. Lam, and C. B. Tan, "Dynamics and Microstructure of Charged Soft Nano-colloidal Particles," *Polymer*, **45** 5515-23 (2004).
10. A. Dietrich and A. Neubrand, "Effects of Particle Size and Molecular Weight of Polyethylenimine on Properties of Nanoparticulate Silicon Dispersions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [4] 806-12 (2001).
11. W. V. Bronswijk, L. J. Kirwan, and P. D. Fawell, "In Situ Adsorption Densities of Polyacrylates on Hematite Nanoparticle Films as Determined by ATR-FTIR Spectroscopy," *Vibrational Spectroscopy*, **41** 176-81 (2006).
12. S. Yang, D. Yan, and A. C. Shi, "Structure of Adsorbed Polymers on a Colloid Particle," *Macromolecules*, **39** 4168-78 (2006).