

증발-응축법에 의해 발생된 은(silver) 나노입자의 구조제어 및 전기적 부착 특성 연구

김 휘 동 · 안 지 영 · 김 수 형*
부산대학교 나노과학기술대 나노시스템공정공학과
(2009년 5월 21일 접수, 2009년 6월 27일 채택)

Morphological control and electrostatic deposition of silver nanoparticles produced by condensation-evaporation method

Whidong-Kim, Ji Young Ahn and Soo Hyung Kim*
*Department of Nanosystem and Nanoprocess Engineering,
Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

(Received 21 May 2009, accepted 27 June 2009)

Abstract

This paper describes a condensation-evaporation method (CEM) to produce size-controlled spherical silver nanoparticles by perturbing coagulation and coalescence processes in the gas phase. Polydisperse silver nanoparticles generated by the CEM were first introduced into a differential mobility analyzer (DMA) to select a group of silver nanoparticles with same electrical mobility, which also enables to make a group of nanoparticles with elongated structures and same projected area. These silver nanoparticles selected by the DMA were then in-situ sintered at ~600°C, and then they were observed to turn into spherical shaped nanoparticles by the rapid coalescence process. With the assistance of modified converging-typed quartz reactor, we can also produce the 10 times higher number concentration of silver nanoparticles compared with a general quartz reactor with uniform diameter. Finally, the spherical silver nanoparticles with 30 nm were electrostatically deposited on the surface of silicon substrate with the coverage rate of ~4%/hr. This useful preparation method of size-controlled monodisperse silver nanoparticles developed in this work can be applied to the various studies for characterizing the physical, chemical, optical, and biological properties of nanoparticles as a function of their size.

Key words : Silver nanoparticles, Condensation-evaporation method, Differential mobility analyzer, Morphological control, Electrostatic deposition

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)55-350-5287, E-mail : sookim@pusan.ac.kr

1. 서 론

나노입자는 간단한 분무장치 (atomizer)로부터 레이저 증발법 (laser ablation method)에 이르는 다소 복잡한 나노입자 생성 시스템을 기반으로 하는 다양한 방법을 통해서 생성된다. 이렇게 생성된 주입자 (primary particles)들은 응집 (coagulation) 및 용융 (coalescence) 현상 등을 통해 연속적으로 성장하게 된다. 이 때 주입자들 사이의 응집현상이 용융현상보다 더욱 빠르게 발생하면 3차원 프랙탈구조의 나노입자군 (3-D fractal-like agglomerates)이 형성되기 쉽고, 결국 이들은 상대적으로 작은 주입자의 크기를 가지므로 비표면적 (specific surface area)이 높아서 반응성이 매우 크게 된다. 이와 반대로 용융현상이 응집현상보다 더욱 빠르게 발생하면 주입자의 직경이 다소 큰 구형에 가까운 비응집형 나노입자 (non-agglomerated nanoparticles)가 성장하게 되며 이렇게 생성된 최종 입자들은 비표면적이 작아서 상대적으로 낮은 반응성을 보이게 된다. 결국 다양한 입자발생장치로부터 생성된 나노입자는 응집 및 용융 현상을 적절하게 조절함으로써 크기 및 형상을 제어할 수 있게 되고 이는 최종적으로 나노입자의 다양한 특성 및 반응성에 영향을 미치게 된다 (Friedlander, 2000).

다양한 성분의 나노입자들 중에서 특히 은 나노입자 (silver nanoparticles)는 독성에 잘 반응하고 항균 특성을 가지고 있어서 다양한 분야에 응용되고 있으나 최근에는 이들 Ag 나노입자의 인체 유해성에 관한 관심이 고조되면서 Ag 나노입자의 독성에 관한 다양한 연구들이 또한 활발하게 진행되고 있다 (Braydich-Stolle *et al.*, 2005; Ahamed *et al.*, 2008). Ag는 비교적 녹는점 ($T_m \approx 860^\circ\text{C}$)이 낮아 증발-응축법 (condensation-evaporation method)으로 쉽게 나노입자 생성이 가능하여 많은 연구에서 이러한 증발-응축법을 채용하여 왔다 (Shin *et al.*, 2009). 즉, 벌크상태의 Ag를 가열하여 Ag의 증기를 생성하고 이들이 공급된 가스 (carrier gas)에 의해 빠르게 냉각되면서 Ag 나노입자들로 핵생성 (nucleation) 과정을 겪게 된다.

본 연구에서는 이상과 같은 증발-응축법에 의해 생성되는 다양한 형태의 Ag 나노입자들을 기체상에서 주입자 간의 응집 및 용융 현상을 적절하게 조절

함으로써 최종적으로 생성되는 Ag 나노입자의 크기 및 형상 제어 방안을 제시하고자 한다. 또한 Ag 나노입자의 크기별 물리적, 화학적 특성 등을 연구하기 위한 기초준비 단계로서 실리콘 웨이퍼 조각 표면에 Ag 나노입자를 전기적 인력 (electrostatic attraction force)을 이용하여 부착하고 특정크기 Ag 나노입자의 부착률 (coverage rate) 특성을 관찰하였다.

2. 연구 방법

그림 1에 제시된 바와 같이 벌크 상태의 Ag (i.e., Ag wire, 2 mm in dia., Aldrich) 10 g을 길이 10 cm, 폭 2 cm, 높이 1 cm의 규격을 갖는 알루미늄 세라믹 반응용기 (combustion boat)에 담아 직경 2.54 cm를 갖는 실리카 반응기 (즉, quartz tube)의 중심에 위치시켰다. 여기서, 실리카 반응기는 그림 1에 제시된 바와 같이 (i) 균일한 2.54 cm의 직경을 갖는 형태와 (ii) 실리카 반응기의 직경이 2.54 cm에서 0.64 cm로 축소되는 converging-type 반응기의 두 가지 형태가 각각 사용되었다. Converging-type 반응기의 관직경이 축소되는 부분은 열반응기 내의 중심에 위치하도록 설계/제작하였다.

각각의 실리카 반응기는 히터 (heating coil)에 의한 가열구간 길이가 ~30 cm인 전기로 내에 놓여져 최대 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 가열하였다. 실리카 반응기 내에 필터링된 압축질소를 1 lpm으로 고정 공급하여 고온에서 생성된 Ag 증기를 빠르게 냉각시키며 응결 (gas-to-particle conversion)에 의해 Ag 나노입자를 생성하였다. 생성된 Ag 나노입자는 응집 및 용융과정을 거치며 연속적으로 성장된다. 본 연구에서는 이러한 나노입자의 성장과정을 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS; HCT, Inc., Model No. 4312)를 이용하여 실시간으로 나노입자의 크기분포를 측정하였다.

1차 증발-응축반응기를 이용하여 생성된 Ag 나노입자들은 DMA (sheath nitrogen=10 lpm, aerosol flow rate=1 lpm) 내에 유입시켜 연속적으로 일정한 전기적 운동성 (electrical mobility)을 갖는 나노입자군으로 분류된다. 이렇게 동일한 전기적 운동성을 갖는 Ag 나노입자들은 2차 전기로 내부로 유입되어 기체상 용융과정을 거치게 하고 다시 연속적으로 단극하전기 (unipolar charger; Chen and Pui, 1999)를 통과하

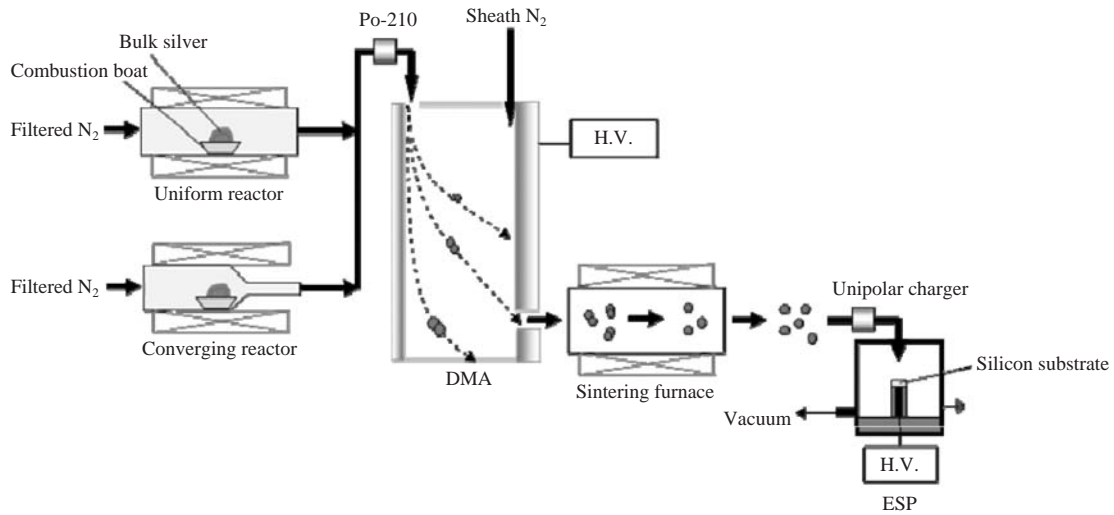


Figure 1. Schematic of experimental setup.

게 함으로써 (+) 하전을 갖도록 한다. 여기서 단극하 전기는 6개의 Po-210 (0.5 mCi)가 하전기 입구측에 설치되어 있으며 여기에 300 Vcm^{-1} DC의 전기장을 인가하여 음이온을 제거하고 양이온들만 남도록 한 후 이들이 유입되는 나노입자들과 충돌하게 하여 최종적으로 입자들을 양극으로 하전시키게 된다. 이렇게 단극하전된 나노입자들을 나노입자 샘플러 (TSI, Inc., Model No. 3089)에 유입시켜 미리 샘플러 전극에 붙여둔 실리콘 웨이퍼 조각 (규격 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)상에 전기적 인력을 이용하여 유입된 Ag 나노입자들을 기체상에서 부착하였다. 최종적으로 생성된 Ag 나노입자 및 실리콘 표면에 부착된 Ag 나노입자들은 전자현미경 (SEM/TEM)을 이용하여 크기 및 형상 변화를 관찰하였다.

3. 결 과

먼저 증발-응축법 (condensation-evaporation method)을 사용하여 에어로졸 Ag 나노입자를 생성하고 이들의 생성 특성을 파악하기 위해 은 나노입자의 크기분포를 SMPS (HCT, Inc.)를 이용하여 실시간으로 측정하였다. $1,000^\circ\text{C}$ 미만에서는 나노입자의 생성이 뚜렷하게 관찰되지 않다가 그림 2a에서 보이는

바와 같이 전기로의 온도가 $1,000^\circ\text{C}$ 에 이르자 명확한 나노입자 크기분포를 관찰할 수 있었다. 가열온도를 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 최대 $1,100^\circ\text{C}$ 증가시킬수록 나노입자의 다분산도 (polydispersity)는 다소 증가하였고 발생되는 Ag 나노입자의 평균적인 전기적 운동성 (electrical mobility) 크기는 $1,000^\circ\text{C}$ 인 경우 18.5 nm , $1,050^\circ\text{C}$ 의 경우 22.5 nm , 그리고 $1,100^\circ\text{C}$ 인 경우 30.4 nm 로 나타났다. 또한 전기로의 온도를 상승시킬수록 생성되는 Ag 나노입자의 개수농도 (number concentration)도 현격하게 증가하였다. $1,050^\circ\text{C}$ 에 발생한 다분산의 Ag 나노입자를 에어로졸 나노샘플러를 이용하여 carbon-coated TEM grid (즉, holey carbon-coated copper grid, 200 mesh)에 포집하여 투과전자현미경 분석한 결과 그림 2b에 나타난 바와 같이 주로 최대 $\sim 100 \text{ nm}$ 이하의 다양한 크기를 가지며 주입자간의 응집 및 용융현상으로 불규칙한 형상들을 지닌 Ag 나노입자들이 생성됨을 확인할 수 있었다.

불규칙한 형상을 갖는 다분산 Ag 나노입자의 크기별 특성을 파악하기 위해서는 단분산 (monodisperse)의 구형 Ag 나노입자를 만들 필요가 있다. 이를 위해서 본 연구에서는 우선 증발-응축법에 의해 발생된 다분산의 Ag 나노입자들을 기체상에서 differential mobility analyzer (DMA)를 이용하여 동일한 전기적 운동성 (electrical mobility)을 기반으로 30 nm 크기를

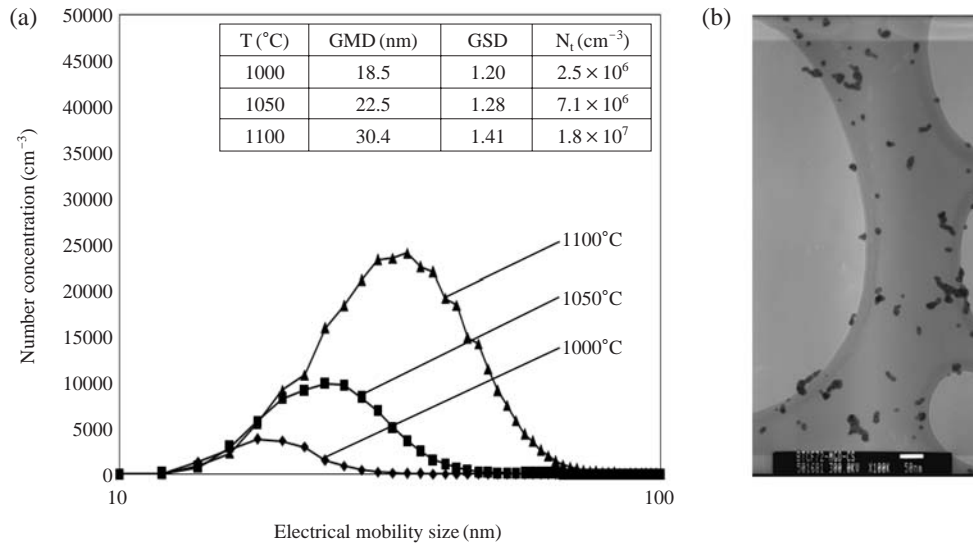


Figure 2. (a) Size distributions of silver nanoparticles as a function of heating temperature in the condensation-evaporation reactor and (b) TEM image of polydisperse Ag nanoparticles generated at 1,050°C.

갖는 Ag 나노입자들을 분류하여 관찰하였다. 그림 3a, b, c에 나타난 바와 같이 일차적으로 전기적 운동성을 기반으로 분류된 주입자들은 특이하게도 주로 구부러진 선형적 구조(elongated structures)에 가까운 형태를 가지고 있었다. 여기서, DMA에 의해서 선별된 동일한 전기적 운동성을 갖는 자유분자영역(free molecular regime) 및 천이영역(transition regime)의 나노입자들은 투영면적(projected area)이 동일하다(즉, $Z_p \propto 1/d_m^2$; Rogak *et al.*, 1993)고 알려져 있으므로 이렇게 DMA를 통해 분류된 동일한 투영면적을 갖는 Ag 나노입자들은 충분히 희석된 상태이어서 응집 과정이 매우 느리게 일어나게 된다. 따라서 이들 불규칙한 형태의 동일한 투영면적을 갖는 Ag 나노입자들을 2차 전기로를 이용하여 재빠르게 용융시키면 구형의 나노입자가 형성될 것으로 예측된다. 이러한 예측을 기반으로 동일한 전기적 운동성(즉, $d_m=30$ nm)을 갖는 Ag 입자들을 DMA를 이용하여 분류하고 이들을 연속적으로 빠른 용융과정(i.e., $T_{\text{sintering}} \sim 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{residence}} \sim 1$ sec)을 거치게 하였더니 그림 3d, e, f에서 보는 바와 같이 평균적으로 20 nm의 직경을 갖는 단분산의 구형 Ag 나노입자들을 얻을 수 있었다. 결국 다분산의 Ag 나노입자는 생성 초기에 다양한 불규칙한 선형적 구조를 보였으나 Ag 나노입

자 성장 후 동일한 전기적 운동성을 갖는 나노입자군을 기체상 실시간 용융(sintering)과정을 거치게 함으로써 구형에 가까운 단분산의 Ag 나노입자를 생성할 수 있었다.

다양한 성분을 갖는 나노입자의 크기별 물리적, 화학적, 광학적, 생물학적 반응 특성 등을 관찰하기 위해서는 크기 및 형상이 제어된 단분산의 나노입자를 원하는 표면(예, 반도체기판 등)에 인위적인 전기적, 자기적 인력 등을 이용하여 부착하고 일정한 부착면적(coverage, 즉 주어진 반도체 기판 표면적 대 부착된 나노입자의 투영면적 비)을 갖도록 해야 할 필요가 있다. 이러한 목적을 위해서 본 연구에서는 입자 크기가 제어된 단분산의 구형 Ag 나노입자들을 실리콘 웨이퍼 조각 표면에 전기적 인력(electrostatic attraction force)을 기반으로 부착시켜 보았다. 이 때 상대적으로 짧은 시간에 나노입자에 의한 부착면적을 넓히기 위해서는 최우선적으로 나노입자 발생 후 DMA를 거쳐서 선택되어 나오는 동일한 전기적 운동성을 갖는 나노입자군의 개수농도를 증가시킬 필요가 있다. 그림 1에 제시된 기존의 균일한 직경을 갖는 quartz 증발-응축반응기를 통해 생성된 Ag 나노입자의 경우 벌크 Ag의 증발온도를 높일수록 생성되는 Ag 나노입자의 개수농도는 현격하게 증가되었

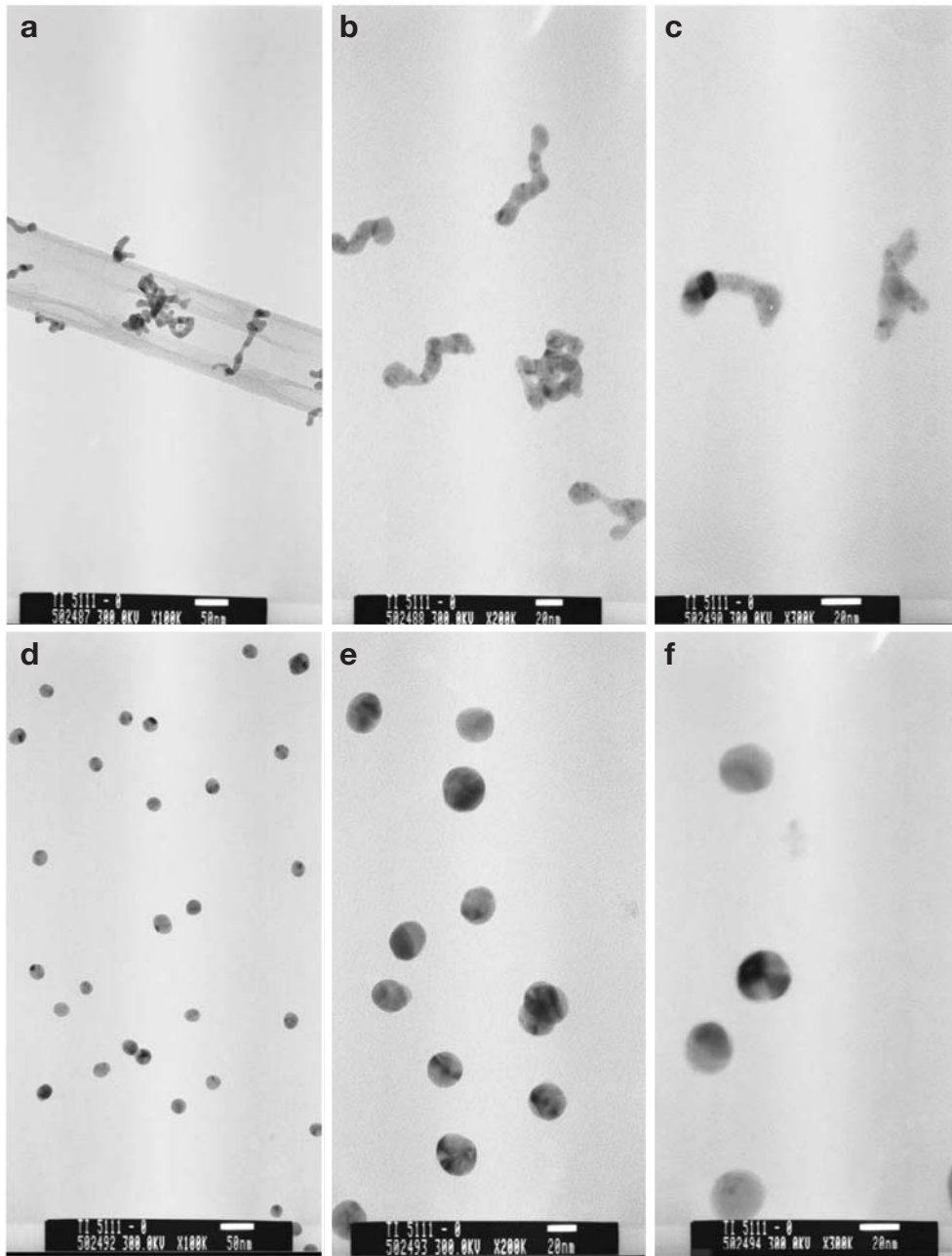


Figure 3. TEM images of silver nanoparticles selected by the DMA operated at the electrical mobility size of 30 nm. (a, b, c) are size-selected Ag particles without sintering process and (d, e, f) are the size-selected silver nanoparticles sintered at $\sim 600^{\circ}\text{C}$.

으나 이와 동시에 입자의 평균크기도 증가함으로써 DMA를 거친 특정한 전기적 운동성을 갖는 나노입

자군의 최종 개수농도를 증가시키는 데는 큰 효과를 거둘 수 없었다. 또한 고온의 전기로 내부에 공급되

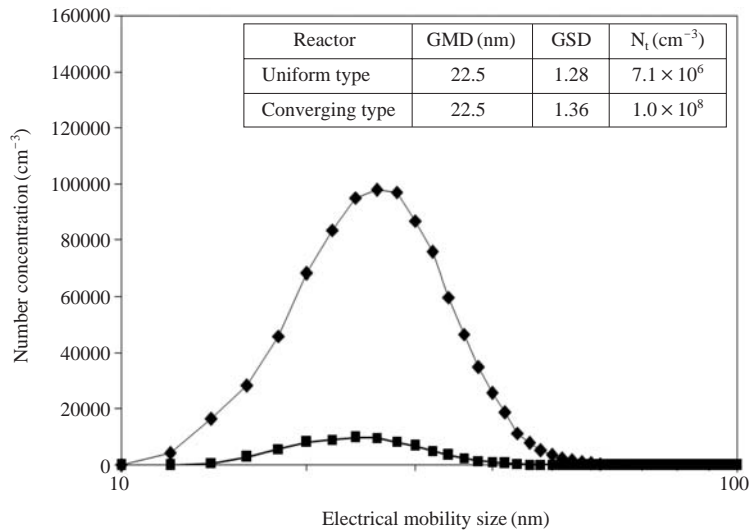


Figure 4. Size distributions of Ag nanoparticles generated by the condensation-evaporation method with uniform type quartz reactor (i.e., solid square) and converging type quartz reactor (i.e., solid diamond) as shown in Figure 1 [Experimental conditions: $N_2 \sim 1$ lpm, $T = 1,050^\circ\text{C}$].

는 질서가스의 유량증가를 통해 생성된 Ag 나노입자의 반응기 내에 체류시간 (residence time)을 줄임으로써 열영동 입자손실 (thermophoretic loss) 등을 최소화하고자 하였으나 공급가스유량의 증가로 생성된 나노입자를 회석하는 결과를 가져와 결국 DMA를 통해 선별되는 나노입자군의 개수농도의 뚜렷한 변화를 관찰할 수가 없었다.

이에 본 연구에서는 그림 1에 제시한 개선된 형태의 converging-type quartz 반응기의 형상을 고안하여 동일한 공급유량 ($N_2 \sim 1$ lpm) 및 $\sim 1,050^\circ\text{C}$ 의 전기로 온도에서 생성되는 Ag 나노입자의 크기분포를 측정하여 보았고 그 측정결과 그림 4에 나타난 바와 같이 대략적으로 개수농도가 반응기의 형상 개선 후 약 10배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 결국 converging-type 증발-응축반응기에 의해 생성된 Ag 증기 및 나노입자의 반응기 내에서의 체류시간을 줄여줌으로써 나노입자의 손실을 최소화할 수 있음을 확인하였다. 이렇게 개선된 converging-type quartz 반응기를 이용하여 30 nm의 직경을 갖는 구형 Ag 나노입자를 에어로졸 샘플러 내부에 ~ 10 kV의 인가전압을 가한 상태에서 샘플러 전극상에 실리콘 웨이퍼 조각 ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)을 붙이고 60분간 전기적 인력을

이용하여 Ag 나노입자를 부착하고 그림 5와 같이 다양한 Resolution을 갖는 SEM 이미지를 얻을 수 있었다. 여기서 30 nm의 구형의 Ag 나노입자군을 얻기 위해서는 DMA에서 전기적 운동성 크기 $d_m \sim 50$ nm를 갖는 Ag 나노입자군을 선별하여 $\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 용융과정을 거쳐야 한다. 그림 5에 주어진 기판의 면적에 대한 나노입자의 부착 투영면적을 분석한 결과 약 4% 정도의 coverage로 나타났다. 일정한 크기를 갖는 나노입자에 의한 coverage는 아래와 같은 비교적 간단한 이론적인 식을 이용하여 예측도 가능하다.

$$S = N_p Q t \left(\frac{\pi d_m^2}{4} \right),$$

여기서 S 는 실리콘 웨이퍼 면적 대 부착된 나노입자의 면적 비 [coverage], $N_p \sim 10^5\text{ cm}^{-3}$ [나노입자의 개수농도], $Q = 1$ lpm [에어로졸 유량], $t = 60$ min [에어로졸 샘플링시간], $d_m = 30$ nm [구형의 Ag 나노입자의 크기]이다.

위의 이론식을 이용하여 30 nm의 크기를 갖는 Ag 나노입자를 60분 동안 전기적 부착할 경우 약 4.3%의 coverage 값을 얻게 되는데 이 예측치는 실험적으로 얻어진 4%의 coverage 값과 매우 유사함을

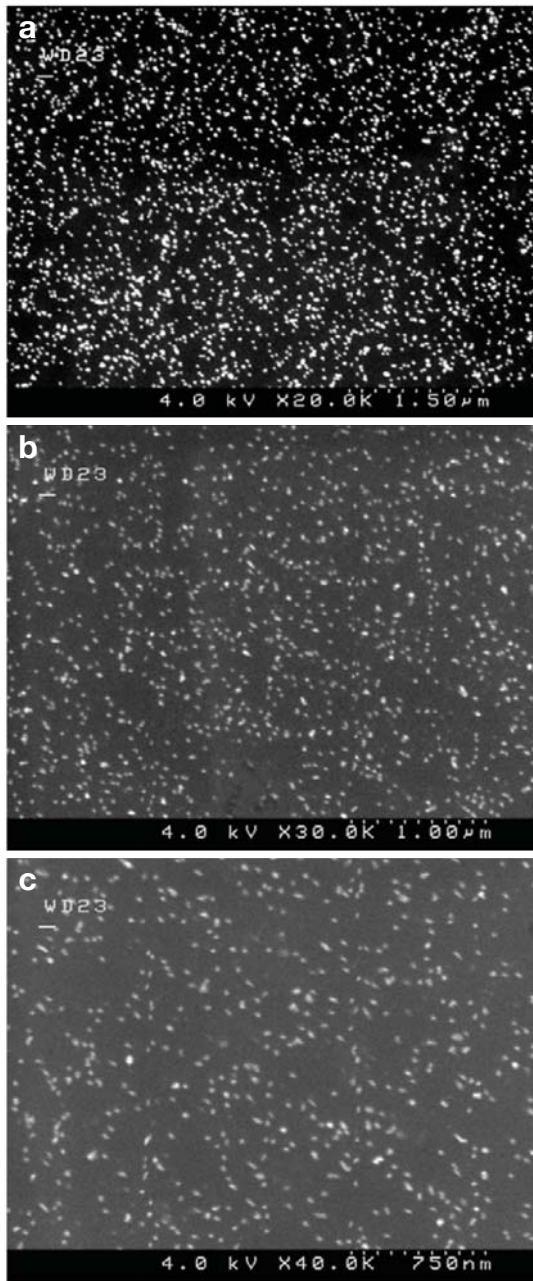


Figure 5. SEM images of 30 nm size-controlled monodisperse spherical Ag nanoparticles deposited on the surface of silicon substrate with the resolution of (a) $\times 20$ K, (b) $\times 30$ K, and (c) $\times 40$ K.

알 수 있다. 여기서, 단극하전장치에서 30 nm 크기의 나노입자의 통과율(penetration rate)은 1에 가까우며

또한 나노 에어로졸 샘플러(즉, ESP) 내에서의 30 nm 크기의 나노입자들은 100% 가까운 포집효율을 갖는 것으로 알려져 있다(Chen and Pui, 1999; Dickens and Fissan, 1999). 그럼에도 불구하고 30 nm 직경의 구형 Ag 나노입자들의 부착율(coverage rate)에 측정보다 다소 적은 것은 입자의 이송손실에 의한 것으로 추측된다. 이러한 단극하전장치 및 에어로졸 샘플러 내부에서 나노입자의 손실 정도는 입자의 크기가 30 nm보다 작아질수록 현격히 커질 것으로 예상된다. 따라서 크기 및 형상이 제어된 나노입자의 부착율을 증가시키기 위해서는 증발-응축반응기 내에서의 나노입자 생성률을 더욱 효율적으로 높이고 생성된 입자의 quartz 반응기, DMA, 단극하전기 및 나노입자 샘플러 내에서의 이송시 나노입자 이송손실을 최소화하는 방안들이 추가적으로 연구되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 증발-응축법을 이용하여 생성되는 불규칙한 형상의 다분산 Ag 나노입자를 기체상에서 응집 및 용융과정을 적절하게 조절함으로써 크기가 제어된 단분산의 구형 Ag 나노입자를 만들고자 하였다. 이러한 목적을 위해서 우선 다분산의 Ag 나노입자들을 DMA 내에 공급하고 일정한 전압을 걸어주어 동일한 투영면적을 갖는 Ag 나노입자군을 분류한 후 이들을 연속적으로 빠른 용융과정을 거치게 함으로써 크기가 제어된 단분산의 구형 Ag 나노입자들을 형성할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 증발-응축법에서 생성되는 Ag 나노입자의 반응기 내부 이송손실을 최소화하여 DMA를 통해 분류된 나노입자군의 개수농도를 극대화하기 위해 일반적으로 사용되는 균일한 직경을 갖는 quartz 반응기를 개조하여 converging type의 quartz 반응기를 채용하였고 약 10배 정도 Ag 나노입자의 개수농도 증가시킬 수 있었다. 이상에 얻은 Ag 나노입자 최적생성 조건을 이용하여 30 nm의 직경을 갖는 단분산 Ag 나노입자를 전기적 인력을 이용하여 실리콘 웨이퍼 조각에 60분간 부착한 결과 시간당 약 ~4%의 부착률(coverage) 특성을 갖는 결과를 얻었다. 실리콘 substrate 표면에 균일하게 부착된 구형의 단분산 Ag 나노입자들은 다양한

물리적, 화학적, 광학적, 생물학적 특성 응용연구에 유용하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

고 이규원 교수님의 한국 에어로졸 과학기술분야에 대한 공헌 및 학문발전을 위한 열정에 존경을 표하오며 또한 학생들에 대한 따뜻한 가르침과 희생적 헌신에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

Ahamed, M., Karns, M., Goodson, M., Rowe, J., Hussain, S. M., Schlager, J.J., and Hong, Y. (2008). DNA damage response to different surface chemistry of silver nanoparticles in mammalian cells, *Toxicol. and Appl. Pharm.*, 233, 404-410.

Braydich-Stolle, L., Hussain, S., Schlager, J.J., and Hofmann,

M.C. (2005). In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cells, *Toxicol. Sci.*, 88, 412-419.

Chen, D.R., and Pui, D.Y.H. (1999). A high efficiency, high throughput unipolar aerosol charger for nanoparticles, *J. Nanopart. Res.*, 1, 115.

Dixkens, J., and Fissan, H. (1999). Development of an electrostatic precipitator for off-line particle analysis, *Aerosol Sci. Technol.*, 30, 438.

Friedlander, S.K. (2000). Smoke, dust, and haze: Fundamentals of aerosol dynamics, Oxford University Press, Inc., p. 354.

Rogak, S.N., Flagan, R.C., and Hung, V. (1993). The mobility and structure of aerosol agglomerates, *Aerosol Sci. Technol.*, 18(1), 25.

Shin, W.G., Wang, J., Mertler, M., Sachweh, B., Fissan, H., and Pui, D.Y.H. (2009). Structural properties of silver nanoparticle agglomerates based on transmission electron microscopy: Relationship to particle mobility analysis, *J. Nanoparticle Res.*, 11(1), 163-173.