

## 변형 폴리올 공정에서 Sn 나노입자의 합성 특성에 미치는 용매의 종류 및 점도의 영향

지상수 · 김지환 · 이종현\*

서울과학기술대학교 신소재공학과

### Effect of Solvent Type and Viscosity on Modified Polyol Synthesis of Sn Nanoparticles

Sang-Soo Chee, Ji Hwan Kim, and Jong-Hyun Lee\*

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea

**Abstract:** We report on the effect of solvent type on the synthesis of Sn nanoparticles via a modified polyol method at room temperature in an ambient atmosphere. In the synthesis, tin (II) 2-ethylhexanoate, sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), and polyvinylpyrrolidone (PVP) were used as a precursor, reducing agent, and capping molecule, respectively. Transmission electron microscopy confirmed by that the Sn nanoparticles obtained in 1,5-pentanediol were smaller (9.2 nm) than 10 nm for an average diameter and had a narrow size distribution. We also observed that the average diameter of Sn nanoparticles obtained in 1,5-pentanediol increased slightly with a decreasing PVP molecular weight. The result can explain the synthesis mechanism in which Sn ions are not only preferential in forming a complex with the PVP but also preferentially reduced in a solvent, and the movement of reduced particles is influenced by the PVP. Consequently, an increase in PVP molecular weight may more effectively inhibit coalescence between nanoparticles, which are surrounded by a longer molecular chain and are highly viscous in the synthesis solution, all of which finally results in a decrease in the average particle size. On the basis of Fourier-transform infrared spectroscopy result, we demonstrated that the PVP on the Sn surface could be removed using an acetone/methanol mixed solvent.

(Received January 20, 2014)

**Keywords:** nanostructured materials, powder processing, surface treatment, transmission electron microscopy (TEM), Sn nanoparticles

## 1. 서 론

최근 유연한 또는 착용 가능한 전자제품의 개발 동향에 따라 유연기판 (flexible printed circuit board, FPCB) 기반의 모듈 제조 기술이 더욱 발전할 것으로 기대되고 있다 [1-3]. 따라서 현재 유연기판 상 도전 패턴 형성 공정으로 사용되고 있으나 복잡한 공정 스텝으로 이루어진 리소그래피 (lithography) 대신 인쇄, 건조, 소결의 매우 단순한 공정 스텝으로 도전 패턴의 형성이 완료될 수 있는 잉크젯 프린팅과 같은 인쇄 전자 기술이 향후 더욱 각광받을 것으로 예상된다 [4,5]. 또한 리소

그래피 공정이 전면적으로 형성된 금속 필름을 에칭하여 배선을 형성시키는 것에 비해 인쇄 전자 기술은 배선 소재의 첨가 공법 (additive process)이기 때문에 배선 소재의 낭비가 적고 상대적으로 친화적인 장점도 가지게 된다. 일 예로 금속 나노입자가 함유된 잉크를 제조하여 인쇄법으로 직접 패턴닝 (patterning)하는 공정은 RFID (radio frequency identification) 태그, 스마트 라벨, 터치 패턴 센서 모듈 등의 용도로 이미 적용되고 있거나 연구가 진행되고 있다 [6].

현재까지 도전성 잉크 소재로 가장 많이 적용되고 있는 금속 소재인 은 (Ag)은 높은 내산화 특성 및 전기 전도도 (비저항값:  $1.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )를 지니지만 높은 소재 원가로 인해 인쇄 전자 소재의 범용화에 큰 문제점으로 인식되고 있다 [7]. 따라서 최근에는 Ag 나노입자를 대체하기 위한 도전 입자의 개발

\*Corresponding Author: Jong-Hyun Lee

[Tel: +82-2-970-6612 E-mail: pljh@snut.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 예로 Cu [8-10], Ag-coated Cu [11-13], Sn [14-16] 등이 고려되고 있는 상황이다. 그 중 주석 (Sn) 나노입자는 Ag와 비교할 때 비저항값이  $11.0 \mu\Omega\text{-cm}$ 으로 약 7배가량 높지만, 우수한 가격 경쟁력을 강점으로 Ag의 대체 소재로 고려되고 있다. 즉, 인쇄 후 소결된 Ag의 경우 사용 잉크의 특성 및 배선 형성 공정법의 차이에 따라 1 order 정도의 비저항값이 변화될 수 있는 연구 결과들을 참조할 때 [17,18], 7배가량 높은 비저항값은 산업적 경쟁력 및 응용처를 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

한편 Sn은 Ag에 비해 눈에 띄게 낮은 용점 ( $232^\circ\text{C}$ )을 가지는 저용점 금속이기 때문에 매우 작은 나노입자로 사용할 경우에는 Gibbs-Thomson 효과에 의한 용점 강화 효과로  $150^\circ\text{C}$  부근에서 고속 소결 기구인 액상 소결에 의한 배선 형성을 기대할 수도 있다. 즉, Gibbs-Thomson 이론 및 사전 연구결과에 의하면 Sn 나노입자는 그 직경이 약  $30 \text{ nm}$  이하인 수준에서부터 눈에 띄는 용점 강화 현상이 나타나기 시작하며, 직경이  $10 \text{ nm}$  이하까지 작아지게 되면 용점이 급격히 강화되어  $150^\circ\text{C}$  이하의 용점을 나타내게 되므로  $150^\circ\text{C}$  부근에서의 액상 소결 (liquid-phase sintering)이 가능해진다 [19]. 이러한 저온 및 고속 소결조건은 에너지 절감과 함께 낮은 유리전이 온도 ( $T_g$ )를 갖는 저가형 고분자 기판 적용이 가능해지는 결과로 이어질 수도 있다. 단, 본 저자의 선행연구에 의하면  $150^\circ\text{C}$  부근에서 용융되는 Sn 나노입자는 주변 Sn 나노입자와 신속히 합쳐지는 동시에 그 직경이 커지게 되면서 바로 응고되는 현상이 발생하므로 벌크 용점 이하의 등은 소결조건에서의 소결기구는 보다 정확하게 순간 (transient) 액상 소결로 명명할 수 있다 [20]. 요컨대 Ag 나노입자를 함유하는 잉크의 소결이 대개  $200^\circ\text{C}$  초반의 온도에서 30~60분의 유지를 필요로 하는 것을 고려할 때 수 분의 시간이 소요되는 액상 소결기구는 산업적 양산의 입장에서 매우 돋보이는 특징으로 고려될 수 있다 [21].

이상의 장점들로 인하여 지금까지 Sn 나노입자는 evaporation법 [22], 습식 환원법 [14,19,20], 소모 전극형 직류 아크 (consumable electrode direct current arc, CDCA)법 [23] 등을 통해 제조된 바 있다. 그 중 변형(modified) 폴리올 합성법은 2개 이상의 수산화기 (hydroxyl group)를 가지는 폴리올 용매 내에서 첨가 금속 전구체 (precursor)와 환원제의 반응으로 나노입자를 제조하는 방법으로 공정이 비교적 간편하면서 빠른 반응 결과를 얻을 수 있으며, 공정변수의 조절에 의해 합성 금속입자의 크기를 제어할 수 있는 장점을 나타낸다 [9]. 그러나 Sn 나노입자의 제조와 관련하여 용매의 종류 및

점도 변화의 효과에 대한 연구결과는 매우 미미한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 상온 반응을 유도하기 위해 환원제를 첨가시킨 변형 폴리올 합성법에서 용매의 종류에 다른 Sn 나노입자의 합성 결과를 관찰하고, 단분산 (monodispersity)에 가까운 미세 나노입자가 합성되는 용매 사용 조건에서 첨가되는 polyvinylpyrrolidone (PVP) 캡핑제 (capping agent)의 분자량에 따른 합성 결과를 관찰하고자 하였다. 그리고 이러한 과정을 통해 궁극적으로 평균 직경  $10 \text{ nm}$  이하의 Sn 나노입자를 합성하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. Sn 나노입자의 제조

변형 폴리올 공정으로 Sn 나노입자를 제조하기 위한 Sn 전구체로는 tin (II) 2-ethylhexanoate ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Sn}$ , ~95%, Sigma-Aldrich Chemical Co.)를, 환원제로는 sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ , 99.99%, Aldrich Chemical Co.)를 각각 사용하였다. 또한 합성 입자의 산화 및 응집 방지와 합성 용액의 점도 변화를 위한 PVP (Aldrich Chemical Co.) 캡핑제 (capping agent)는 1,300,000, 55,000 및 10,000 g/mol의 세 종류로 분자량을 구분하여 사용하였다. 용매로는 diethylene glycol (DEG, 99%, Sigma-Aldrich Chemical Co.)과 1,5-pentanediol (97%, Fluka Co.), tetraethylene glycol (TEG, 99%, Sigma-Aldrich Chemical), polyethylene glycol (PEG, 분자량: 200, Sigma-Aldrich Chemical Co.)의 네 종류가 사용되었으며, 모든 반응은 대기 중 상온에서 진행되었다.

Sn 나노입자를 제조하기 위해 우선 각각의 용매 100 mL에  $\text{NaBH}_4$  2 g씩을 넣은 뒤 완전히 용해시켰다. 이후 PVP를 1 g씩 더 첨가한 뒤 상온에서 1시간 동안 자기교반자 (magnetic stirrer)를 이용해 완전히 용해시켰다. 마지막으로 tin (II) 2-ethylhexanoate 용액 1.90 g을 4.5 mL/min 속도로 주입하여 상온에서 1시간 동안 충분히 반응시킨 후, 발열반응 상태를 식히기 위하여 추가 1시간에 걸쳐 상온까지 냉각시켰다. 이후 원심분리기 (VS-18000M, Vision Scientific Co.)를 이용하여 6,000 rpm으로 30분간 원심분리를 실시한 다음 상층액을 따라내고 점도가 낮은 메탄올 (99.9%, Duksan Pure Chemicals Co.)을 채워 넣는 작업을 4회 반복 실시하면서 최종적으로 Sn 나노입자를 수집하였다. 또한 PVP 캡핑층이 제거된 Sn 나노입자를 수집하기 위해서는 동일한 원심분리 처리 후 상층액을 따라내고 아세톤 (99.5%, Samchun Chemicals Co.)과 메탄올을 부피 비율 1:1로 혼합된 용액을 채워 넣는 작업을 4

회 반복 실시하면서 최종적으로 Sn 나노입자를 수집하였다. 수집된 Sn 나노입자는 상온의 저진공 오븐에서 건조시켜 건조 분말 상태로 그 특성을 분석하였다.

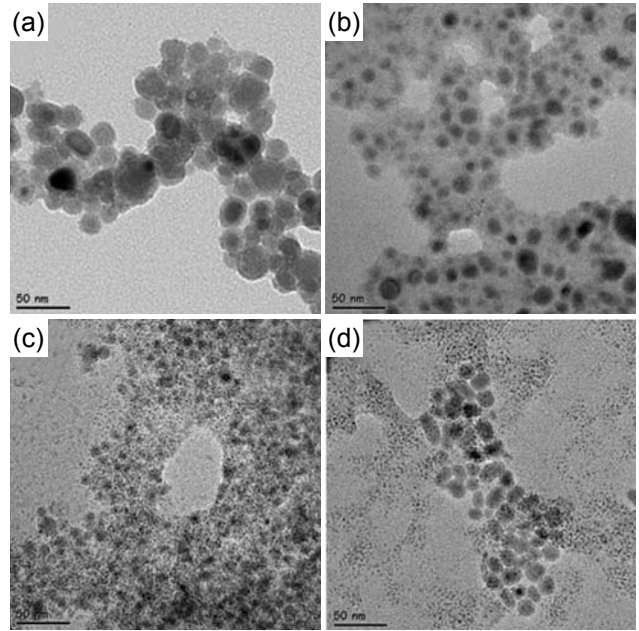
**2.2. Sn 나노입자의 분석 및 특성 평가**

4종의 용매 및 PVP 첨가에 따른 합성 용액의 점도는 점도계 (rheometer, DV-III Ultra, Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)를 사용하여 측정하였다. 제조된 나노입자의 형상 및 크기 분포를 관찰하기 위하여 카본 코팅된 Cu 그리드 (grid)를 사용한 샘플 준비 및 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM, Tecnai G<sup>2</sup> F30ST, FEI company) 관찰을 실시하였다. 그리드 샘플의 건조는 상온의 진공 오븐에서 실시하였다. 또한 상온에서 보통의 자연스러운 건조 후 분말의 상태를 전계방사형 주사전자현미경 (field emission-scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi)으로 관찰해 보았다.

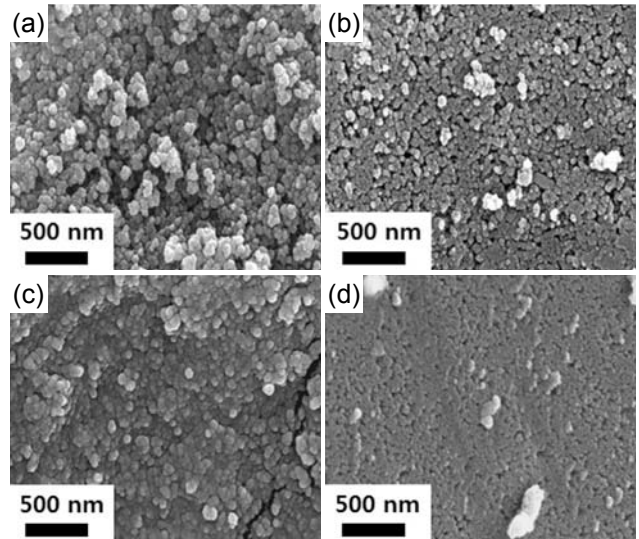
제조된 나노입자의 상과 결정구조를 확인하기 위해 Cu K $\alpha$  타겟을 사용한 X-ray diffraction (XRD, D/Max-2500V/PC, Rigaku) 측정을 20~85° 범위에서 실시하였다. 또한 합성된 나노입자 표면에서의 PVP capping 유무 및 아세톤/메탄올 혼합 용매에 의한 PVP의 제거 여부를 확인하기 위해서 푸리에 변환 적외선 분광분석 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Vertex 80, Bruker Optics Co.)을 실시하였다.

**3. 결과 및 고찰**

사용 용매의 종류에 따른 합성 나노입자의 형상과 입도 분포를 관찰하기 위해 합성 직후 관찰한 TEM 이미지는 그림 1과 같다. 그림 1은 앞서 세부적으로 언급된 바와 같은 합성법으로 4종의 용매 종류만을 변화시켜 합성한 결과이며, 사용된 PVP의 분자량은 1,300,000 이었다. 그림 1에서 제시된 4종의 모든 시료는 용액상에서 외형적으로 동일한 진회색 빛을 나타내었다. 또한 그림 1을 통해 확연히 관찰되듯이 사용된 모든 용매에서 불규칙한 구형 형태의 입자들이 관찰되었으나, 그 입도 분포는 확연한 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, DEG와 1,5-pentanediol을 용매로 사용하였을 경우 합성된 나노입자의 크기는 상대적으로 크나 그 입도 분포가 비교적 일정한 반면, TEG와 PEG 200 용매를 사용하였을 경우는 나노입자의 크기는 상대적으로 작으나 그 입도 분포가 수 나노미터급의 초미세 나노입자를 포함하는 이봉 분포 (bimodal distribution) 형태임을 확인할 수 있었다. 이상의



**Fig. 1.** TEM images of Sn nanoparticles synthesized with different solvents: (a) DEG, (b) 1,5-pentanediol, (c) TEG, and (d) PEG.



**Fig. 2.** SEM images of Sn nanoparticles synthesized with different solvents: (a) DEG, (b) 1,5-pentanediol, (c) TEG, and (d) PEG.

결과로부터 1,5-pentanediol을 용매로 사용하였을 경우 합성된 나노입자의 평균 직경이 약 9.2 nm로 관찰되어 입도 분포가 비교적 균일하면서도 10 nm 미만 크기의 입자를 제조할 수 있었다.

합성 입자의 상온 진공 건조 후 관찰한 SEM 이미지는 그림 2에 나타내었다. 그 결과 건조 분말의 입자 크기는 그림 1에서

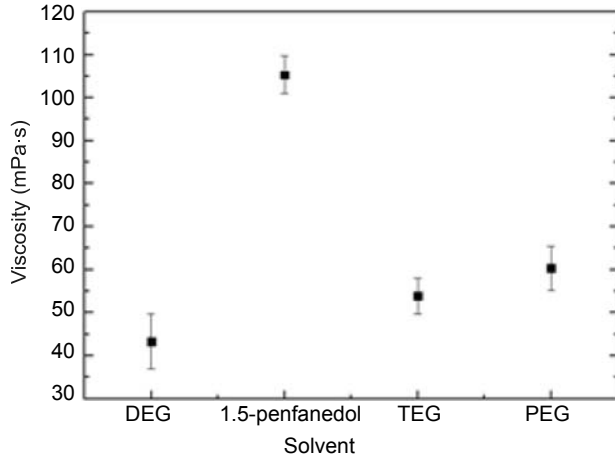


Fig. 3. Viscosity of solvents used in this study.

관찰되는 입자 크기에 비해 대체적으로 다소 증가된 상태로 관찰되었으나, 입자 크기의 순위는 그림 1에서 관찰되는 순위와 동일한 것을 확인할 수 있었다. 건조 후 관찰되는 다소간의 입자 크기 증가는 건조 과정에서 발생하는 입자간의 응집 효과로 분석되었다 [15,16]. 또한 건조 분말의 분포 상에서의 치밀도를 살펴보면 그림 2(d), 2(c), 2(b), 2(a) 순서로 치밀도가 높은 것으로 관찰되어 합성 분말이 이봉 분포를 나타낼수록, 그리고 합성 입자의 평균 크기가 작을수록 치밀한 경향을 나타내었는데, 이봉 분포의 분말은 응집 과정에서 공간 충전율 (packing factor)이 향상되어 치밀도를 증가시킨 것으로 해석된다.

이상의 결과들은 용매의 종류에 따른 합성 입자의 입도 분포가 큰 차이를 나타냄을 확인시켜 주며, 따라서 변형 폴리올 합성법에서 용매의 종류는 입자의 크기 및 입도 분포를 결정하는 매우 중요한 인자임을 암시하였다. LaMer의 모델에 의하면 합성 입자의 단분산 및 다분산성의 원인은 용액 내 금속 이온들의 빠른 환원속도에 기인한 짧은 시간 동안의 폭발 (burst)적인 핵생성 반응과 이후의 성장 과정 기구인지 또는 금속 이온들의 느린 환원속도에 기인한 상대적으로 긴 시간 동안의 주기적인 핵생성 및 성장 기구인지에 의해 구별될 수 있다 [24]. 따라서 DEG와 1,5-pentandiol를 용매의 사용 조건에서는 전자의 반응 기구가 TEG와 PEG 200 용매의 사용 조건에서는 후자의 반응 기구가 각각 적용될 수 있다. 한편 사용 용매는 그림 3으로 제시된 점도 측정 결과와 같이 자체적으로 큰 점도 차이를 보이기 때문에 용액의 점도 차이에 따른 합성 입자의 크기 변화 가능성을 함께 고려할 필요가 있다. 즉, 기존 보고에 따르면 합성 과정에서의 지속적인 교반

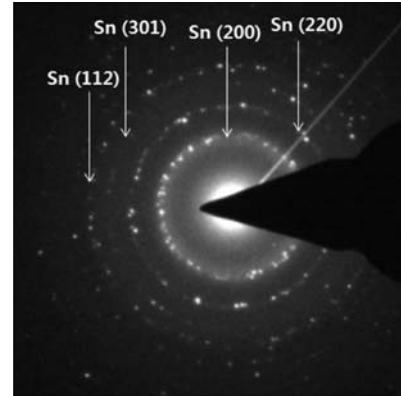


Fig. 4. SAED pattern of Sn nanoparticles synthesized in 1,5-pentandiol.

효과는 브라운 운동 및 대류에 의한 합성 입자간의 충돌을 야기시켜 입자간의 응집 및 입자의 크기 성장을 야기시킬 수 있다 [7]. 일례로 Choi 등은 변형 폴리올법으로 Cu 나노입자를 합성하는 경우에서 합성 용액의 점도가 증가될수록 합성 Cu 입자의 크기가 작아진다는 결과를 보고한 바 있는데, 점도의 증가는 입자간의 충돌을 억제시켜 Cu 나노입자의 성장을 늦추는 것으로 언급하였다 [7]. 본 나노입자 합성 실험에서의 교반조건이 이봉 분포의 입도 분포 결과를 야기시키는 원인으로서는 지목되기 어려우나, 그 합성 입자간의 충돌이 그림 1(a) 및 1(b) 시료 입자에서의 평균 크기 증가에는 영향을 줄 수 있으며, 그 경우 점도가 낮은 DEG의 경우가 점도가 훨씬 높은 1,5-pentandiol에 비해 보다 큰 영향을 미치게 될 것이다. 그러나 Sn 이온들의 환원속도에 영향을 줄 수 있는 용매의 종류가 서로 다른 그림 1의 결과로서는 용액의 점도 증가 효과가 합성 나노입자의 평균 크기 증가에 미치는 영향을 정량적으로 분석하기 어렵기 때문에 이후의 실험에서는 용매의 종류를 고정시킨 조건에서 첨가 PVP의 분자량 조절로 합성 용액의 점도를 크게 변화시킴으로써 용액의 점도가 합성 입자의 평균 크기에 미치는 영향을 보다 정량적으로 살펴볼 것이다.

그림 1과 2의 결과로부터 입도 분포가 비교적 균일하면서도 그 평균 크기가 10 nm 미만이었던 1,5-pentandiol 용매 사용 조건에서 합성된 나노입자들의 제한시야 전자회절 (selected-area electron diffraction, SAED) 및 XRD 분석 결과를 그림 4 및 5로 각각 제시하였다. 그림 4의 결과는 주석 산화물의 형성이 없는 결정질의 Sn 상이 합성되었음을 보여주며, 그림 5의 결과는 30.7°, 32.02° 등에서  $\beta$ -Sn 피크들만이 관찰되어 제조된 나노입자들이 순수 Sn 상임을 다시 한번 증빙한다. TEM 및

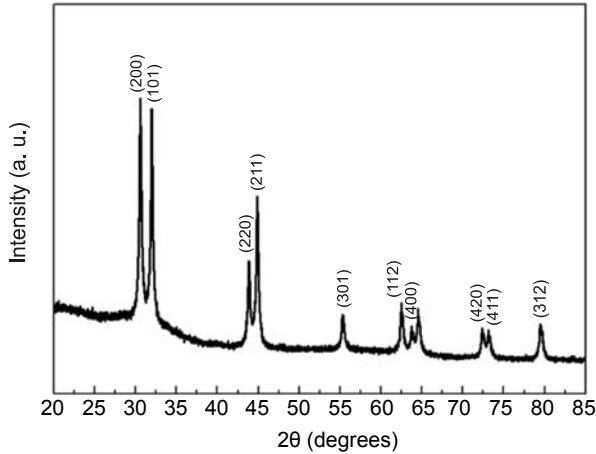


Fig. 5. XRD result of Sn nanoparticles synthesized in 1,5-pentane-diol.

XRD 관찰을 위한 과정에서 합성 나노입자들이 공기 중에 빈번히 노출되었음을 고려할 때 이상의 결과는 대기 중 합성 직후 형성된 Sn 나노입자들을 둘러싸고 있는 PVP 캡핑층 (capping layer)이 Sn 나노입자들의 표면 산화를 매우 억제시켰음을 예측할 수 있었다 [25].

그림 6은 1,5-pentane-diol 용매 사용 조건에서 합성 Sn 나노입자와 첨가된 PVP와의 화학적 결합상태를 보여주는 FT-IR의 분석 결과를 나타낸다. PVP만의 FT-IR 분석 결과, 3016~2815  $\text{cm}^{-1}$  파수 (wavenumber)에서 관찰되는 피크는 PVP에서의 C-H 스트레칭 결합 [26]을, 1753~1519  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 피크는 C=O 스트레칭 결합 [26-28]을, 1517~1346  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 피크는  $-\text{CH}_2$  벤딩(bending) 결합 [26,29]을, 1344~1110  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 피크는 C-N 스트레칭 진동 결합 [26,29]으로 각각 분석되었다. 반면 합성된 Sn 나노입자의 FT-IR 분석 결과를 보면 상기 C=O 스트레칭 결합,  $-\text{CH}_2$  벤딩 결합 및 C-N 스트레칭 진동 결합을 나타내는 피크들이 원래의 파수로부터 음의 방향으로 이동된 것을 확인할 수 있었는데, 이를 통해 Sn 나노입자들의 표면이 PVP와 화학적으로 결합되었음을 확인할 수 있었다. 또한 합성된 Sn 나노입자의 767~638  $\text{cm}^{-1}$  파수에서 관찰되는 피크는 Sn-O 그룹의 형성 [30]과 관련된 것인데, 이는 합성 과정에서 용매 내 용존 산소 등의 영향으로 일부 Sn이 O와 결합했거나 건조 Sn 입자의 공기 중 노출 과정에서 극미량의 표면 산화가 발생했음을 암시하였다. 그러나 이러한 산화는 그림 5의 XRD 결과를 고려할 때 전적으로 미량이라고 볼 수 있으며, 그림 4의 제한시야 전자회절 측정에서는 국부적으로만 관찰될 정도인 것으로 분석

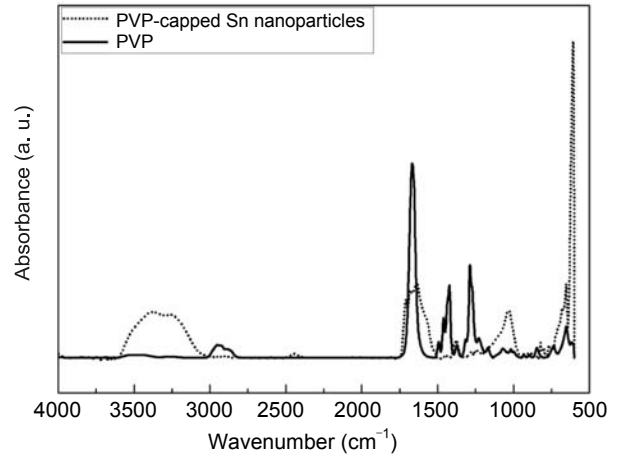
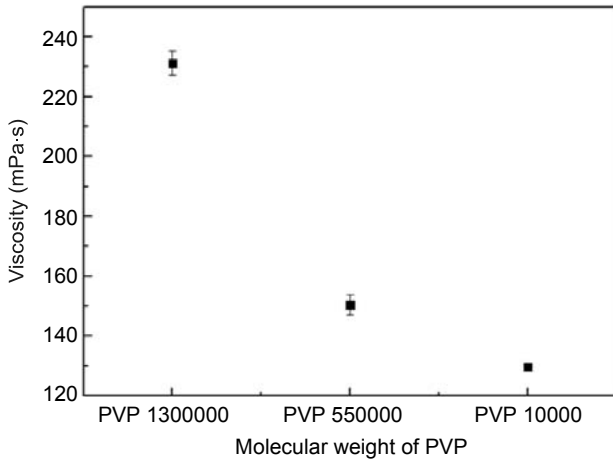


Fig. 6. FT-IR results of PVP-capped Sn nanoparticles and pristine PVP.

되었다. 한편 3648~3085  $\text{cm}^{-1}$  파수에서 관찰되는 피크는 PVP에 물리적으로 흡착한 수분을 나타내며 [26,29], 이상의 관찰 결과로부터 Sn 나노입자의 표면에 결합된 PVP에 대기 중 수분이 흡착되어 있는 상태를 예측할 수 있었다. 요컨대 Sn 나노입자의 표면에 존재하고 있는 PVP의 확인 결과는 PVP 극성 그룹 (polar group)의 고립 전자쌍 (lone pair)들에 의한 용액 내에서의 입자간 반발력 형성을 가능케 하므로 입자간의 응집을 막아 입자 크기의 안정화에 크게 이바지할 것으로 예상된다 [31,32].

이후 용매의 점도 증가 효과가 합성 나노입자의 평균 크기 증가에 미치는 영향을 정량적으로 분석하기 위하여 용매의 종류를 1,5-pentane-diol로 고정시킨 상태에서 합성 용액의 점도를 크게 변화시키는 방법으로 Sn 나노입자의 합성 결과를 관찰하고자 하였다. 단, 용액의 점도 변화를 유발시키기 방법으로는 PVP의 첨가량을 증감시키는 방법 대신 PVP의 첨가량을 1 g으로 고정한 채 PVP의 분자량을 1,300,000, 55,000 및 10,000의 세 종류로 구분하여 사용하는 아이디어를 적용하였다. 즉, 용액 내 Sn 나노입자의 합성기구로 PVP와 Sn 이온들이 우선적으로 배위결합하여 복합체를 형성한다는 이론 [32]이 가장 설득력을 얻고 있는 만큼 PVP 첨가량을 변화시키는 방법은 PVP의 양이 Sn 이온들의 환원반응에 직접적인 영향을 미칠 수 있기 때문에 용액의 점도 변화 효과만을 분석하기는 적당하지 않다. 반면에 1 g의 PVP 첨가량은 실제 Sn 나노입자의 캡핑에 소요되는 PVP 양에 비해 매우 큰 양이면서도 분자량별도 그 부피가 유사하므로 Sn 이온들의 환원반응에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 예상되었다. 또한 분자



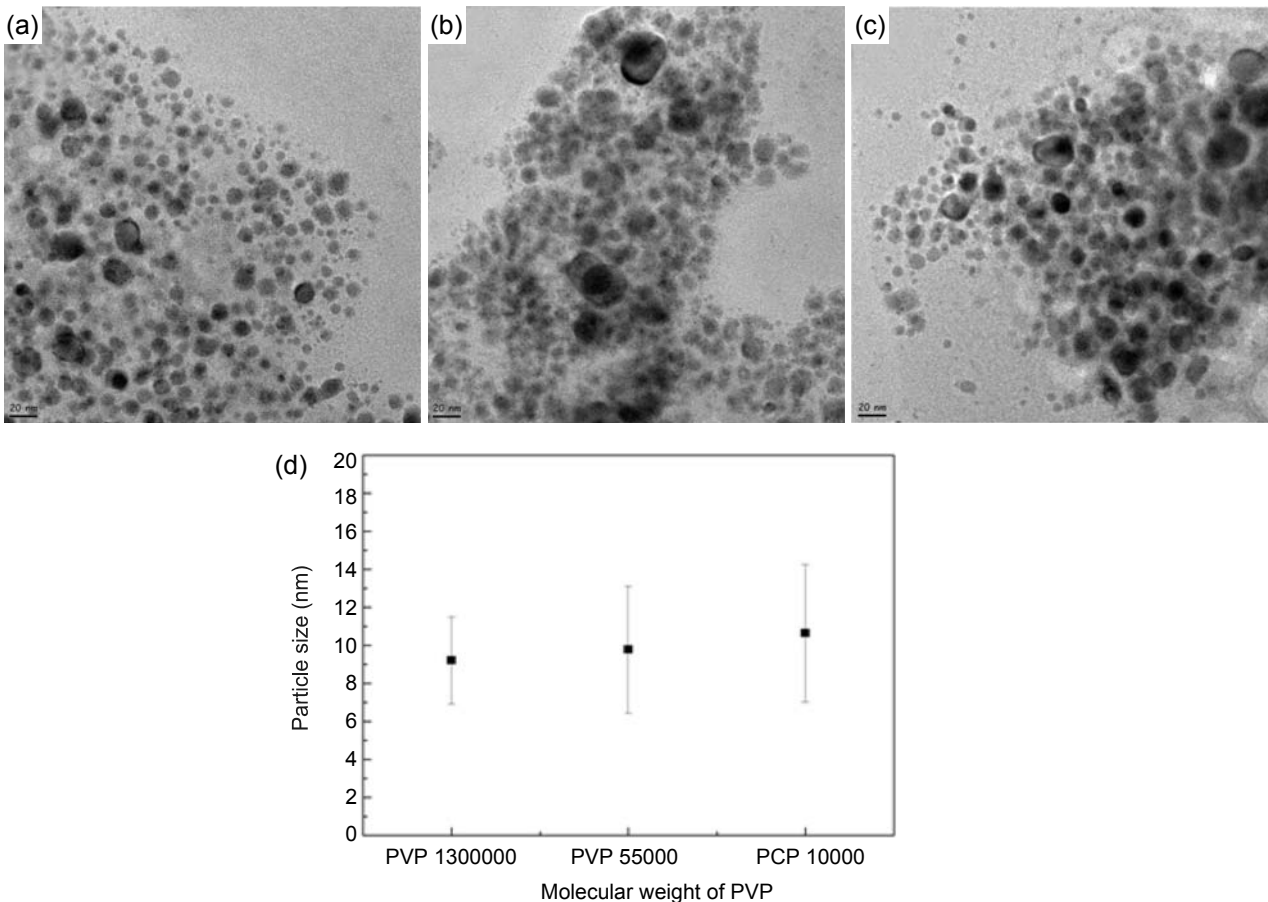
**Fig. 7.** Viscosity of synthesis solutions prepared with different molecular weight of PVPs.

량 변화와 동시에 첨가 몰수를 고정시킬 경우 분자량별로 첨가 PVP의 양이 큰 차이를 나타내게 되므로 역시 유사 합성조

건에서 용액의 점도 효과만을 파악하기 위한 실험법으로는 적당하지 않았다.

그림 7은 1 g의 PVP 첨가 시 PVP 분자량에 따른 1,5-pentanediol 용액의 점도를 나타낸다. 예상했듯이 고분자 체인(chain)이 가장 긴 1,300,000의 분자량을 가지는 PVP가 첨가되었을 경우 231 mPa·s의 가장 큰 점도를 나타내었으며, 분자량이 감소할수록 용액의 점도도 비례하여 감소하는 결과가 관찰되었다.

그림 8은 1,5-pentanediol 용매의 사용 조건에서 1 g의 PVP를 첨가하였을 경우 PVP 분자량에 따른 Sn 나노입자의 합성 상태를 나타내는 TEM 이미지 및 크기 분포 그래프를 보여준다. 결과적으로 첨가 PVP 분자량에 따라 Sn 나노입자들의 평균 크기 및 크기 편차가 다소 변화됨을 관찰할 수 있었는데, PVP 분자량 1,300,000에서 Sn 입자의 평균 크기는 9.2 nm, 55,000에서는 9.6 nm, 10,000에서는 10.6 nm로 각각 관찰되어 PVP 분자량이 작아질수록 Sn 나노입자의 크기가 다소 커



**Fig. 8.** TEM images of Sn nanoparticles synthesized in 1,5-pentanediol with different molecular weight of PVPs; (a) 1,300,000, (b) 55,000, (c) 10,000 g/mol, and (d) distribution of particle size.

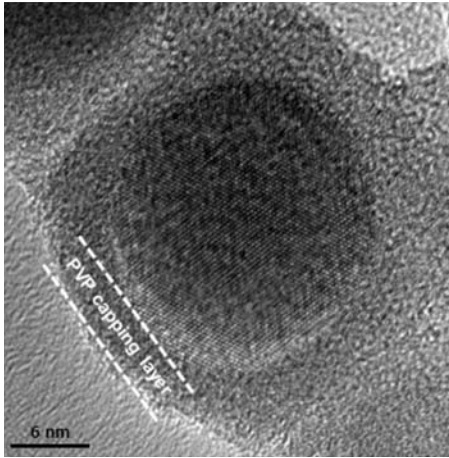


Fig. 9. High-magnification TEM image of Sn nanoparticles synthesized in 1,5-pentanediol.

지는 경향을 관찰할 수 있었다. 아울러 Sn 나노입자의 크기 편차 역시 PVP 분자량이 작아질수록 다소 증가하는 경향이

관찰되었다. 이러한 합성 시료에서 PVP가 Sn 나노입자들을 캡핑시키고 있는 결과는 그림 9의 고배율 TEM 이미지를 통해서도 관찰되었다.

습식 환원법 또는 변형 폴리올법에 의한 금속 나노입자의 합성 연구에서 동일한 무게의 PVP 첨가 시 PVP 분자량이 금속 입자의 크기에 미치는 경향은 상반된 두 가지 경향으로 보고되고 있다. Pastoriza-Santos 등은 습식 환원법에 의한 Ag 나노입자의 합성 공정에서 PVP 분자량의 증가가 Ag 입자의 평균 크기를 감소시키는 결과를 보고하였는데 [33], 이는 그림 10의 mechanism II와 같이 Ag 이온들이 PVP와 복합체를 형성하지 않고 용액 내에서 우선적으로 환원된 후 PVP의 영향을 받는 경우 PVP 분자량 증가는 보다 긴 고분자 체인으로 둘러싸인 나노입자의 분포를 유도하여 입자간의 응집을 더욱 효과적으로 막아주기 때문으로 해석되었다. 반면에 Shin [34] 및 Moon [31] 등은 습식 환원법 및 변형 폴리올법을 사용한 Ag 및 Cu 나노입자의 합성 공정에서 첨가되는

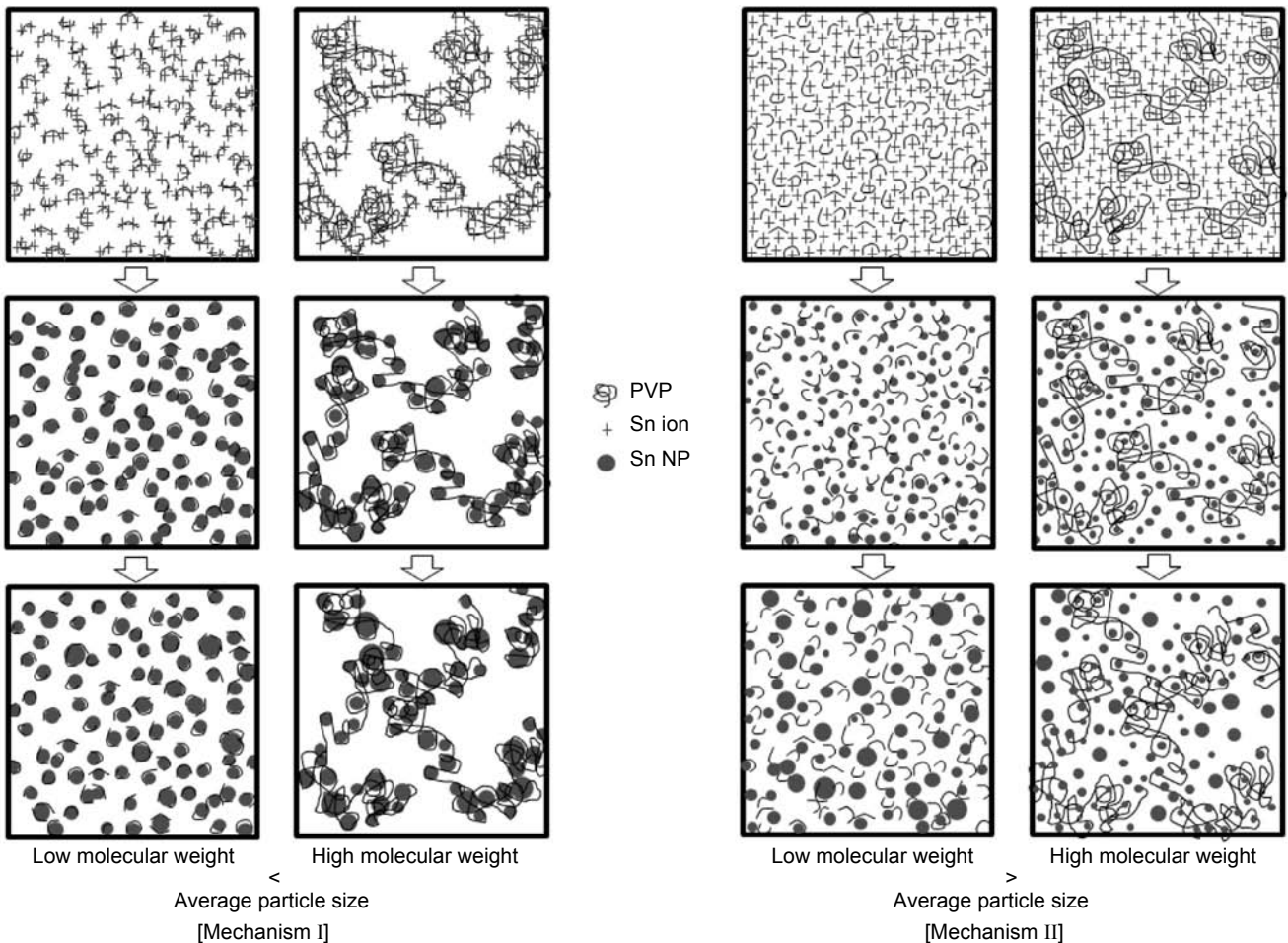
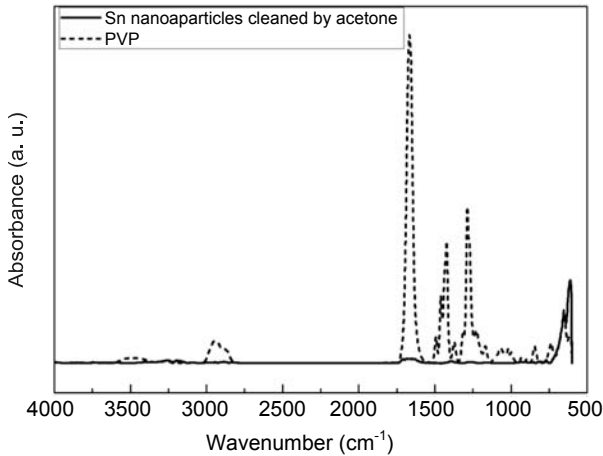


Fig. 10. Two representative mechanisms can be suggested for the synthesis of nanoparticles via a wet reduction method.



**Fig. 11.** FT-IR result of Sn nanoparticles washed using an acetone/methanol mixed-solvent.

PVP 분자량이 클수록 입자의 평균 크기가 커지는 경향을 보고하였는데, 이 경우에는 분자량 증가로 인한 분자당 반복 구성체 (unit) 증가, 다시 말해 단위 고분자 체인의 부피 증가로 그림 10의 mechanism I 과 같이 분자당 반응 및 결합되는 금속 이온들의 숫자를 증가시키게 된다. 따라서 PVP 체인상에 존재하는 금속 이온들간의 거리는 더욱 가까워지게 되고 결과적으로 이러한 이온들이 환원되는 과정에서 가까운 위치에서 생성되는 금속 입자들은 서로 응집되면서 조대화될 수 있다. Mechanism I에서 저분자량 PVP의 경우는 환원되는 금속 이온들의 위치가 평균적으로 더 멀게 되며, 금속 입자로 환원된 후에도 PVP가 금속 입자들을 꽤 잘 둘러싸는 상황이 되면서 금속 입자들의 응집 확률은 크게 감소하게 된다. 결론적으로 그림 8의 결과는 언급된 두 가지의 합성기구 중에서 전자의 기구를 따름을 간접적으로 보여주고 있는데, 변형 폴리올법으로 Sn 나노입자를 형성한 기존 유사 연구에서 Sn 이온들이 PVP와 우선적으로 배위결합하여 복합체를 형성하는 후자의 반응기구를 언급한 것에는 반하는 것이라 주목된다 [32]. 또한 그림 7의 결과를 고려할 때 PVP 분자량의 증가에 따른 용액의 점도 증가와 이에 따른 나노입자간의 충돌 횟수 및 충돌 세기의 저하도 반드시 동시에 고려해야 하는 나노입자 성장 억제 의 원인으로 파악되었다.

그림 11은 합성된 Sn 나노입자들의 표면을 아세톤/메탄올 혼합용매로 세척, 건조한 후 관찰한 FT-IR 결과이다. Sn-O 그룹과 관련된 피크 외에는 앞서 언급되었던 다양한 결합들이 관찰되지 않아 Sn 나노입자 표면의 PVP가 거의 완전히 세척되었음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 합성된 Sn 나노입자들이 도전 패턴 형성을 위한 금속 나노입자로 무난

히 사용될 수 있음을 의미한다.

## 4. 결 론

Tin (II) 2-ethylhexanoate 전구체, NaBH<sub>4</sub> 환원제, PVP 캡핑제 및 1,5-pentanediol 용매를 사용한 대기 중 상온 변형 폴리올 공정으로 주석 산화물의 형성이 거의 없는 평균 직경 10 nm 미만의 순수 Sn 나노입자를 제조하였다. 이러한 나노입자들은 그 표면이 PVP로 capping 되었음을 XPS 및 TEM 분석 결과부터 확인할 수 있었다. 동일한 양의 PVP 첨가 조건에서 PVP 분자량 감소에 따른 합성 용액의 점도 감소 실험을 통해 PVP 분자량이 작아질수록 Sn 나노입자의 크기가 다소 커지는 경향을 관찰하였다. 이러한 경향은 용액 중 Sn 이온들이 PVP와 복합체를 형성하지 않고 우선적으로 환원된 후 PVP와 결합하는 합성기구를 예측케 하는데, 이 경우 PVP 분자량 증가는 합성 용액의 점도 증가가 함께 보다 긴 고분자 체인으로 둘러싸인 나노입자 생성을 유도하여 입자간의 응집을 더욱 효과적으로 막아주므로 최종적으로 합성 Sn 나노입자의 평균 직경을 감소시켰다. 합성된 Sn 나노입자들의 표면을 아세톤/메탄올 혼합용매로 세척한 경우 표면의 PVP가 완전히 세척되었음을 확인할 수 있어 도전 패턴 형성을 위한 금속 나노입자로서의 적용이 무난하게 이루어질 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 본 연구는 한국연구재단 (National Research Foundation of Korea, NRF)의 일반연구자지원사업 (신진연구) 연구비 지원 (2011-0009088)으로 수행되었습니다. 또한 저자들은 TEM (서울센터), FT-IR (강릉센터)의 사용에 대해 한국기초과학지원연구원 (Korea Basic Science Institute, KBSI)에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, *Open Appl. Phys. J.* **4**, 19 (2011).
2. R. Ko, B. Kang, D. Kim, D. Ha, C. Park, S. Yoon, and Y. Kim, *Met. Mater. Int.* **19**, 1343 (2013).
3. F. Y. Shen, S. E. Huang, and W. P. Dow, *ECS Electrochem. Lett.* **2**, D45 (2013).
4. S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, and J. M. Jacobson, *J. Microelectromech. Syst.* **11**, 54 (2002).
5. B. Y. Jeong, E. H. Jung, J. Choi, J. Kim, J. H. Lee, J. H.



- Chung, and C. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 665 (2013).
6. M. L. Allen, M. L. Jaakkola, K. Nummila, and H. Seppa, *IEEE Trans. Compon. Packaging. Manuf. Technol.* **32**, 325 (2009).
  7. C. S. Choi, Y. H. Jo, M. G. Kim, and H. M. Lee, *Nanotechnology* **23**, 1 (2012).
  8. S. Jeong, H. C. Song, W. W. Lee, S. S. Lee, Y. Choi, W. Son, E. D. Kim, C. H. Paik, S. H. Oh, and B. -H. Ryu, *Langmuir* **27**, 3144 (2011).
  9. D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, and C. J. Zhong, *Langmuir* **23**, 5740 (2007)
  10. S. Magdassi, M. Grouchko, and A. Kamyshny, *Materials* **3**, 4626 (2010).
  11. M. Grouchko, A. Kamyshny, and S. Magdassi, *J. Mater. Chem.* **19**, 3057 (2009).
  12. M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano, and M. Horigome, *Chem. Lett.* **38**, 518 (2009).
  13. A. Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat, and D. Zito-un, *J. Phys. Chem. C* **117**, 3093 (2013).
  14. Y. H. Jo, I. Y. Jung, C. S. Choi, I. Kim, and H. M. Lee, *Nanotechnology* **22**, 1 (2011).
  15. S. S. Chee and J. H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **8**, 53 (2012).
  16. S. S. Chee and J. H. Lee, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22**, 707 (2012).
  17. I. Jung, K. Shin, N. R. Kim, and H. M. Lee, *J. Mater. Chem. C* **1**, 1855 (2013).
  18. R. C. Y. Auyeung, H. Kim, S. A. Mathews, and A. Pique, *J. Laser Micro/Nanoeng.* **2**, 21 (2007).
  19. S. S. Chee and J. H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **8**, 587 (2012).
  20. S. S. Chee and J. H. Lee, *Appl. Mech. Mater.* **249**, 939 (2013).
  21. K. J. Lee, B. H. Jun, T. H. Kim, and J. Joung, *Nanotechnology* **17**, 2424 (2006).
  22. M. G. Kim and J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **156**, A277 (2009).
  23. Y. Gao, C. Zou, B. Yang, Q. Zhai, J. Liu, E. Zhuravlev, and C. Schick, *J. Alloy. Compd.* **484**, 777 (2009).
  24. B. K. Park, S. Jeong, D. J. Kim, J. H. Moon, S. K. Lim, and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 417 (2007).
  25. Y. Kwon, M. G. Kim, Y. Kim, Y. Lee, and J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A34 (2006).
  26. K. X. Yao, and H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13301 (2006).
  27. F. Bonet, K. Tekaiia-Elhsissen, and K. V. Sarathy, *Bull. Mater. Sci* **23**, 165 (2000).
  28. Y. Zhang, J. Y. Liu, S. Ma, Y. J. Zhang, X. Zhao, X. D. Zhang, and Z. D. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **21**, 1205 (2010).
  29. Z. Zhang, B. Zhao, and L. Hu, *J. Solid State Chem.* **121**, 105 (1996).
  30. S. Wei, Y. Zhang, and M. Zhou, *Solid State Commun.* **151**, 895 (2011).
  31. S. H. Jeong, K. H. Woo, D. J. Kim, S. K. Lim, J. S. Kim, H. J. Shin, Y. Xia, and J. H. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 679 (2008).
  32. Y. H. Jo, J. C. Park, J. U. Bang, H. Song, and H. M. Lee, *J. Nonosci. Nanotechnol.* **11**, 1037 (2011).
  33. I. Pastoriza-Santos and Luis M. Liz-Marzán, *Langmuir* **18**, 2888 (2002).
  34. H. S. Shin, H. J. Yang, S. B. Kim, and M. S. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **274**, 89 (2004).