

실험계획법을 활용한 은 나노 입자의 합성 및 최적화

임재홍 · 강경연 · 임바드로 · 이재성[†]

포항공과대학교 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31
(2008년 5월 2일 접수, 2008년 5월 20일 채택)

Optimization of Silver Nanoparticles Synthesis through Design-of-Experiment Method

Jae Hong Lim, Kyung Yeon Kang, Badro Im and Jae Sung Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), San 31 Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea
(Received 2 May 2008; accepted 20 May 2008)

요 약

본 연구에서는 잉크젯용 전도성 금속 나노 잉크 개발을 목표로 통계적인 실험과 분석을 진행하여 재현성 있는 고품질의 은 나노 입자를 합성할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 은 나노 입자는 상용 수계분산제 Daxad19를 이용한 용액 환원침전법을 통해 0.3 M의 고농도로 합성되었다. 합성에 주요한 영향을 주는 6개의 인자를 선정한 후 실험 계획법(Design-of-experiment)을 통해 실험을 수행하였다. 합성된 은 입자는 SEM, TEM, UV-Visible 등의 분석법을 이용하여 입자크기 및 분포와 분산도 등을 측정하였으며 통계 프로그램인 Minitab으로 이를 최적화하였다. 통계적인 실험 계획 및 분석은 2차 부분요인분석법(2k-fractional factorial design)과 반응표면분석법인 박스-벤켄법(Box-Behnken design)으로 진행하였다. 이를 통한 합성 최적화로 평균입경 $30\text{ nm} \pm 10\%$ 를 가진 구형의 은 나노 입자를 합성하였다. 또한 본 연구에서는 실험 결과 해석을 통해 환원침전법에서의 입자크기 및 형상 제어의 방식도 실험적으로 밝혀냈다.

Abstract – The aim of this work was to obtain uniform and well-dispersed spherical silver nanoparticles using statistical design-of-experiment methods. We performed the experiments using 2 k fractional factorial designs with respect to key factors of a general chemical reduction method. The nanoparticles prepared were characterized by SEM, TEM and UV-visible absorbance for particle size, distribution, aggregation and anisotropy. The data obtained were analyzed and optimized using a statistical software, Minitab. The design-of-experiment methods using quantified data enabled us to determine key factors and appreciate interactions between factors. The measured properties of nanoparticles were dominated not only by individual one or two main factors but also by interactions between factors. The appropriate combination of the factors produced small, narrow-distributed and non-aggregated silver nanoparticles of about 30 nm with approximately 10% standard deviation.

Key words: 2k Factorial Design, Design-Of-Experiment, Interaction, Silver, Nanoparticles, Chemical Reduction Method

1. 서 론

최근 나노 기술의 눈부신 발달은 학술적 가치를 넘어 실용적 단계에 와 있으며 기존 산업부문에서 새로운 발전의 토대가 되는 것은 물론이고 신규 부문의 창출로까지 이어지고 있다. 나노 재료는 미세화된 크기 변화뿐만 아니라 광학적, 물리적 특성 변화들을 활용한 다양한 연구와 이의 상용화가 이루어지고 있다. 특히 전자산업에서는 소형화, 경량화, 고집적화 추세에 맞추어 기존 공정으로는 많은 부분 한계를 보이고 있으며 이를 나노 기술의 도입으로 해결하고자 하는 노력이 진행되고 있다. 전자산업에 있어서 금속 배선

은 필수적인데, 이에 사용되는 물질로는 Co, Cr, Ag, Cu, Au, Al계 등 다양한 물질이 증착, 스크린 프린팅, lithography 등의 방식으로 성막된다. 근래에는 잉크젯 방식이 성막의 용이성, 공정 단축, 기관 재료의 다양성, 원가절감 등의 장점으로 인해 적용이 늘어나고 있는 추세이다. 잉크젯 방식은 기본적으로 액상의 물질로 이루어지며, 특별한 경우 무기계 입자상이 포함되고 액안정성과 도포성 확보를 위해 수십 nm 이하의 나노 입자 계로 구성된다[1]. 본 연구에서는 기존의 PDP금속배선을 위해 사용되는 스크린 프린팅 방식에 적합한 마이크로미터 크기의 은 입자를 나노 입자로 전환, 잉크젯 방식으로 배선하는 것을 목표로 하였다. 이러한 연구는 몇몇 연구 그룹이 수 년 전에 이미 연구하여 상당한 가능성을 보여주었다. 그러나, 양산성 있는 합성방법에 대한 보고가 충분치 않고 더욱이 구체적인 방법에 대한 보고가 제한적이어서 관련 기술에 대한 연구가 필요하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jlee@postech.ac.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

본 연구에서 이용된 은 나노 입자의 합성법은 2005년에 Matijevic 연구 그룹에 의해서 보고 된 바 있는 Daxad19 이라는 고분자 분산제를 이용한 고농도의 간편한 수계 환원합성법이다[2, 3]. 이러한 방법은 비교적 원가경쟁력을 확보한 양산성 있는 합성법으로 수십 nm 수준의 균일한 크기로 재현성이 높고 분산성도 높아 실험 조건에 따른 입자의 크기 변화, 입자 형태에 대한 영향 그리고 분산도에 있어 그 효과를 분명히 볼 수 있는 합성법으로 사료된다. 합성 실험은 2차 요인법(2 k factorial design)과 박스-벤켄법(Box-Behnken design)을 기초로 한 통계적인 실험계획법(Design-of-experiment: DOE)을 통해 수행되었다. 특히 2차 부분요인 실험 계획법(2 k fractional factorial DOE: FFD)는 다음과 같은 장점을 지닌다[4].

- (1) 실험 인자당 적은 실험 실행 회수만으로 더 많은 실험 실행에 있어 기대되는 결과를 얻을 수 있다.
- (2) 더 좁은 영역의 실험이 요구될 때, 반응표면분석(Response surface method)와 함께 상위의 실험 계획으로 연결하여 사용할 수 있다.
- (3) 분석의 초기단계에서 많은 실험 인자가 관계된 반응에서 예비 실험 결과를 보고자 할 때 유용하게 사용된다.

이제까지 많은 연구자들은 실험인자들의 영향을 보고자 할 때 다른 인자들은 고정시킨 가운데 하나의 인자만을 변화시키는 방법을 주로 이용하였다. 이는 인자들간의 상호관계를 분석하기 힘들고, 또한 실험에 영향을 미치는 많은 인자가 존재할 때 최적 조건을 얻기 힘들다는 단점이 있다. 하지만, 본 연구에서 사용된 실험 계획법의 경우 많은 실험인자가 관여된 반응일지라도 인자간의 상호관계를 분석하기에 용이한 분석방법으로 알려져 있다[5-8]. 특히, 본 연구에서 대상으로 한 나노 입자를 수계 환원법으로 합성함에 있어 온도와 고분자 안정제와의 상호작용[9], 안정제와 pH 상호작용[3] 등을 단인자 변동 방법으로 진행하여 보고된 결과는 많으나, 통계적인 DOE법을 이용하여 반응에 관여하는 다양한 인자들의 영향 및 이들간의 상관 관계까지 살펴본 연구 결과는 보고되고 있지 않다. 본 연구는 재현성 높은 나노 입자의 합성에 영향을 미치는 인자 및 인자들의 상호작용을 통계적인 DOE법을 통해 신뢰성 있는 결과를 얻음으로써 최적화된 합성법을 얻어내는 것이 목적이다. 또한 본 연구에서 은 나노 입자의 수계 환원 침전법에 사용된 최적화 과정은 기타 다른 물질의 합성에 응용이 가능할 것으로 여겨진다.

2. 실험 및 분석

2-1. 은나노 입자의 합성

Ag의 전구체로는 AgNO_3 (99.9%이상 순도, KOJIMA Co. Ltd), 환원제로는 Ascorbic acid (Sigma Aldrich Co., 99+% A.C.S reagent), pH조절을 위해 nitric acid (Samchun Chemical Co., 60 vol%), 고분자 안정제로는 Daxad19 (Hampshire Chemical Company,

polynaphthalene sulfonate formaldehyde condensate의 Na염, 분자량 8000)을 사용하였다.

기준이 되는 실험 방법은 먼저 50 ml 수용액상에서 진행이 되는 데, 그 중 41.6 ml의 증류수를 100 ml 삼구 둥근 플라스크에 담고 약 40도로 가열한 후, 수용성 고분자인 Daxad19을 2.5 g 녹인 다음 AgNO_3 를 0.3 M의 농도로 투입, 일정시간이 경과한 다음 2.5 ml HNO_3 를 투입하였다. 그리고 0.18 M의 Ascorbic acid 용액을 시린지 펌프를 이용해 정해진 실험조건에 따라 일정속도로 투입하였다. 1시간이 경과하면 액을 50 ml 원뿔형 튜브에 옮겨 원심분리기를 이용하여 3회 증류수로 세척하고, 60 °C 오븐에서 건조하여 분말시료를 얻었다.

2-2. 분석 방법

분석은 SEM (Philips XL 30S FEG), TEM (Philips CM-200)을 통한 이미지 분석으로 입자크기, 입자크기분포, 형태 등의 정보를 얻고, XRD (MAC Science M18XHF 회절기, $\text{Cu K}\alpha$ 선)를 통해 입자크기를 확인하고, UV-Visible (Shimadzu UV-2501PC)을 이용한 표면 플라즈몬 공명 (Surface plasmon resonance: SPR)을 통한 흡수스펙트럼으로 입자크기와 환원 정도, 응집도를 평가하였다[10]. Daxad19 코팅함량은 TGA (TGS-2)로 분석하였다.

2-3. 실험 인자 및 특성 치 선정

2수준 부분요인분석법은 인자수가 많은 경우 상위 인자들간의 교호작용이 없다는 가정하에 진행하는 방법이다. 각 인자 별 (-1)수준에서 (+1)수준으로의 변동 시 일어나는 결과값 변화의 정도를 파악하여 Main effect plot을 보여주고, x값인 인자 변동 시 결과값 변화의 negative (-), positive (+)의 방향성을 판단하고 영향의 정도를 판단하는 작업이다. Table 1에서 보이는 것과 같이 6개 인자에 대한 +1, 0, -1에서의 각 수준별 설정 값을 선정하였다. x값 설정의 기준은 참고문헌의 기준조건을 바탕으로 범위를 선정하여 실제 실험을 진행하였다[2, 3]. 즉, 합성에 주요한 영향을 주는 인자로 pH (HNO_3), AgNO_3 농도(AgNO_3), Daxad19 농도(Daxad), 환원제인 Ascorbic acid 농도(Asc), 환원제 투입 시간(Time), 합성 온도(Temp)를 설정하였다. 그리고, $2^{(6-3)}$ 의 8회와 중심점 2회를 포함하여 10회의 실험으로 이루어진 간략화 된 실험계획을 진행하였다. Table 2는 실제 실험조건과 그에 따른 특성 결과치를 보여주는 표로서 SEM, TEM 사진을 기초로 평균입경, 분포에서 벗어나는 특이 입자에 의한 영향을 제외하기 위한 median, 그리고 입자의 크기변화에 따른 표준 편차의 변화를 제거하기 위해 sigma%를 평가하였다. 그 외에도 응집에 의한 대립자 발생의 정도를 보기 위해 도입한 Big-size, 입자 형상변화를 살펴기 위해 장단축의 길이 차를 지수화한 Anisotropy로 합성조건 변화에 따른 입자특성변화를 정량화하고자 이들을 수치화 하였다. 이와 같이 실험을 진행하여 얻어진 결과를 바탕으로 Minitab 프로그램을 이용하여 통계적인 분석을 진행하였다.

Table 1. Selected six factors and experimental conditions at each level for the FFD

| Factors | | HNO_3 (M) | AgNO_3 (M) | Temp (°C) | Daxad (g) | Asc (M) | Time (min) |
|---------|----|--------------------|---------------------|-----------|-----------|---------|------------|
| Levels | -1 | 0.13 | 0.1 | 35 | 1.25 | 0.10 | 1 |
| of | 0 | 0.65 | 0.2 | 50 | 2.50 | 0.18 | 8 |
| FFD | 1 | 1.17 | 0.3 | 65 | 3.75 | 0.26 | 30 |

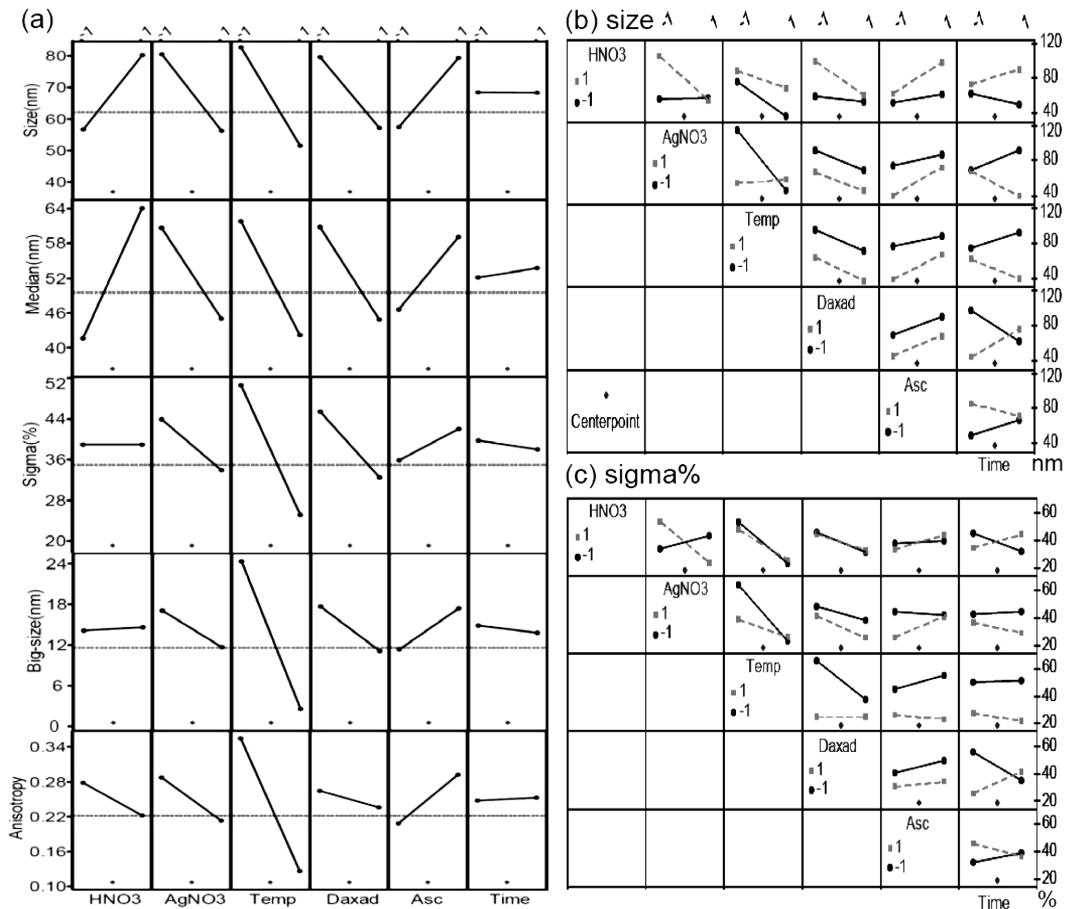


Fig. 1. Main effect plots and interaction plots for the FFD: (a) main effect plots (dot lines are the mean values of all runs); (b) and (c) interaction plots for Size and Sigma%, respectively.

3. 결과 및 고찰

3-1. 주요 효과 및 인자간 상호작용 분석

앞서 기술된 바와 같이 선정된 인자와 특성치를 근거로 설계된 실험 계획을 바탕으로 실험이 진행되어 해당 조건에서의 실험 결과를 얻었고, 이를 바탕으로 일련의 통계적 분석이 진행되었다. 본 보고의 특성상 상세 분석과정은 논외로 하고 결과 해석을 위주로 정리하였다. Fig. 1(a)는 각 실험 인자의 결과에 대한 영향의 방향과 정도를 보여주는 Main Effect Plot이다. 위의 결과를 살펴보면 HNO₃ 농도가 평균 입경과 중간 값에서 (-)의 방향으로 영향이 강함을 볼 수 있다. AgNO₃의 농도는 모든 특성에 대해 농도가 높은 것이 유리하게 나타났다. 이는 일반적으로 알려져 있는 전구체 농도의 함량증대에 따른 과포화도의 증가로 초기 활발한 핵화에 따른 현상으로 판단된다. 반응온도의 증가는 모든 인자 중에서 모든 특성에 가장 강한 영향을 보이는 것으로 35~65 °C의 온도범위에서는 대체로 (+)수준이 유리한 것으로 나타났다. 환원제인 Daxad19의 함량은 농도가 높을수록 입경 감소와 분포 등에는 유리하게 작용하는 결과를 보인다. 환원제인 Ascorbic acid의 함량은 낮은 것이 유리한 것으로 나타났는데, 이는 (-1)의 투입에서도 수득율이 90%이상이므로 판단해 볼 때 저 농도에서도 Ag⁺ 이온의 환원이 충분히 일어난다는 것을 알 수 있다. 그 이상의 농도에서는 오히려 입자의 크기와 분포 등 성장과 불균일을 촉진하는 Ascorbic acid의 다른 반응

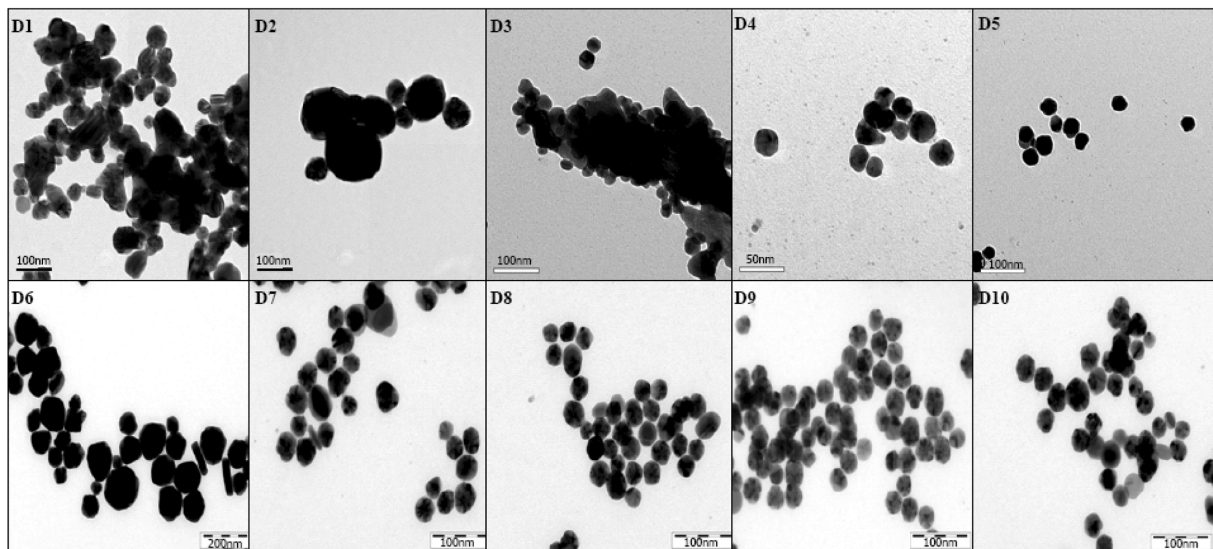
기작이 포함된 것으로 판단된다. 환원제 투입 속도는 결과에 크게 영향이 없는 것으로 보이나, 실제 Fig. 1(b)와 (c)에서의 인자간의 상호 작용을 표현하는 그래프를 볼 때, 다른 인자들과 강한 상호 작용을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 AgNO₃의 농도나 반응 온도가 설정되면 그에 맞는 투입속도를 설정해 주는 것이 입자 제어 위해서 요구된다.

인자간의 상호작용의 중요성을 잘 보여주는 경우를 위의 환원제 투입시간 외에 다음과 같이 살펴보고자 한다. Fig. 1(b)와 (c)의 상호작용 그래프에서 각 셀 내의 두 직선간의 가장 강한 교차가 일어나는 인자들로 HNO₃와 AgNO₃의 농도를 들 수 있다. Table 2에서 HNO₃(+1)과 AgNO₃(-1)의 조건에서 합성된 D2와 D6를 살펴보면 모든 실험조건 중에서 가장 큰 입경과 큰 중간값을 보인다. 반면 HNO₃(+1)과 AgNO₃(+1)의 조건을 보이는 D4와 D8에서는 입자의 특성이 양호한 상태로 다른 인자들이 변화하는 것을 감안하더라도 아주 뚜렷한 차이를 보인다. 이는 HNO₃(-1)*AgNO₃(+1)과 HNO₃(-1)*AgNO₃(-1)에서도 위의 경향이 확인되었다. 따라서, 입경과 분포 감소를 위해서는 위의 결과를 근거로 HNO₃와 AgNO₃가 같은 농도의 방향으로 설정시에 가장 유리함을 알 수 있다.

반응온도에 있어서는 HNO₃와 AgNO₃의 농도가 높을 경우에는 영향이 적으나, 낮은 농도에서는 온도 변화에 따른 입경에 대한 변화가 큰 현상이 나타난다. 입경분포에 있어서는 반응온도와 HNO₃의 농도가 강력한 교호작용이 나타나는데, 두 인자 모두 강력한 과

Table 2. Experimental sets according to 2^{6-3} for the six factors including two center points, respectively, and the measured values for the selected properties

| Exp. Set | Factors(coded unit) | | | | | | Properties | | | | |
|----------|---------------------|-------------------|------|-------|-----|------|------------|-------------|-----------|---------------|------------|
| | HNO ₃ | AgNO ₃ | Temp | Daxad | Asc | Time | Size (nm) | Median (nm) | Sigma (%) | Big-size (nm) | Anisotropy |
| D1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 63.9 | 51.1 | 28.1 | 12.8 | 0.457 |
| D2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 166.9 | 102.5 | 79.5 | 64.4 | 0.521 |
| D3 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 100.7 | 40.0 | 98.3 | 60.7 | 0.648 |
| D4 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 45.6 | 28.1 | 25.2 | 17.4 | 0.217 |
| D5 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 30.6 | 31.5 | 24.2 | -0.94 | 0.091 |
| D6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 84.2 | 79.3 | 34.8 | 4.84 | 0.194 |
| D7 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 38.6 | 35.8 | 29.0 | 2.85 | 0.132 |
| D8 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 31.2 | 30.4 | 22.6 | 0.86 | 0.098 |
| D9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 33.6 | 32.5 | 23.4 | 1.16 | 0.109 |
| D10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 35.3 | 33.9 | 25.4 | 1.39 | 0.126 |

**Fig. 2.** TEM images of the samples synthesized at the ten runs designated by the FFD.

포화도를 떨어뜨리는 결과를 보여 두 가지 인자가 같은 방향으로 설계되었을 경우 핵 생성 속도가 크게 떨어져 분포가 나빠지는 현상을 볼 수 있다. Daxad19 농도의 영향에 있어서는 상대적으로 다른 인자와의 교호작용이 작아 농도가 증가 할수록 입경과 입경분포가 줄어드는 현상을 보이나, HNO₃의 농도가 높은 경우에 Daxad19 농도가 증가 할수록 입경이 더욱 줄어드는 형태를 보인다. 이는 UV-Visible 분석 결과에서 볼 때 Ascorbic acid 투입 전 Daxad19에 의한 환원으로 인해 초기에 핵이 생성되어 핵 생성과 성장이 동시에 진행되는 것을 방해하여 대립자가 나타난 것으로 생각된다. 이와 같이 각 인자들의 단인자 영향도 중요하지만 인자간의 상호작용을 고려한 적절한 조합이 더욱 중요함을 보여준다. 이를 위해 정량화를 바탕으로 하는 DOE의 진행이 인자간 상호작용을 고려한 특성파악과 최적화에 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 2는 DOE의 조건별 합성에 의해 얻어진 시료들의 TEM 분석 결과이다. TEM 사진에서 볼 수 있듯이 조건 별로 입자 크기, 분포와 형태에서 많은 차이를 보인다. 특히 D3조건 (HNO₃ (+), AgNO₃ (-), Ascorbic acid (-), Ascorbic acid 투입 시간 (+))과 같이 초기 농도를 떨어뜨리는 경우 지속적인 핵 생성과 성장으로 낮은 수준의 1차 구조가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 조건에서 좀 더 조절한다면 완전 1차 형인 나노 와이어나 나노 로드 형성이 가능

할 것이다. HNO₃, AgNO₃, Daxad19의 농도를 높게 조절한 D4의 경우에는 24.6 nm로 평균입경이 작게 형성이 되고, 동시에 2차 핵 생성에 의한 4 nm수준의 입자가 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 충분한 AgNO₃의 함량에도 불구하고 높은 HNO₃ 농도와 Daxad19 농도에 의한 핵 생성과 성장으로 인한 속도 저하로 1차로 생성되는 입자의 성장이 제한된 것으로 보인다. 또한 남은 Ag⁰가 과포화 상태에 있어 2차 생성이 발생함과 동시에 낮은 반응 온도조건으로 인해 Ostwald ripening 또한 제한적인 것으로 여겨진다.

Fig. 3에서는 D2와 D6간의 차이를 통해 온도에 따른 응집변화를 살펴보고자 한다. D2와 D6조건은 HNO₃(+1), AgNO₃(-1), Daxad19(-1)로 주요 농도조건이 유사하다. 그 결과 Table 2에서 보이는 바와 같이 앞서 살펴본 상호작용에서 언급한 대로 HNO₃와 AgNO₃가 반대로 설정되고 분산제인 Daxad19의 함량 또한 낮은 입자가 크고 넓은 분포를 보인다. 그러나, 두 시료간에는 특성에서 여전히 큰 차이를 보인다. 나머지 인자의 차이는 반응온도와 Ascorbic acid 농도, 투입 시간이다. D2에서는 AgNO₃의 농도가 낮은 상태에서 저농도의 Ascorbic acid를 천천히 투입하여 대체로 환원속도가 느리다. 이는 UV-visible 분석 결과를 살펴 볼 때 2분 동안 반응이 진행되지 않은 것으로부터 알 수 있다. 반대로 D6는 고농도의 Ascorbic acid 조건에서 투입속도가 빨라서 초기 핵 생성에는 충분한 것으로 판단

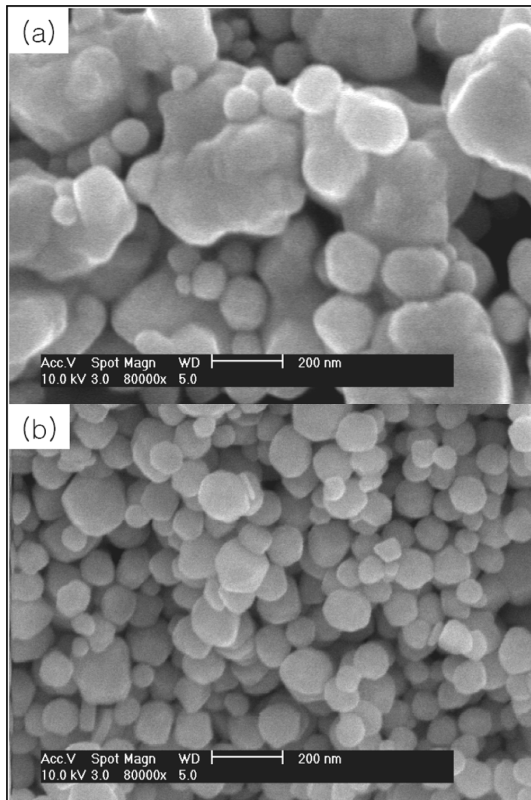


Fig. 3. SEM images of samples synthesized at the conditions of (a) D2 and (b) D6.

된다. 그 외에 큰 차이점은 반응 온도가 D2는 (-)조건, D6는 (+)조건으로 차이가 크다. 이 두 가지 영향의 결과와 UV-Visible 결과를 통해 볼 때, D2는 천천히 작게 형성되어 성장보다는 지속적인 핵 생성과 성장이 동시에 진행된다 Fig. 4에서와 같이 UV-Visible 흡수가 오른쪽으로 shift하는 것을 통해 볼 때 8분이 경과한 시점부터 일정수준 성장한 입자들의 응집이 일어나기 시작한 것으로 여겨진다.

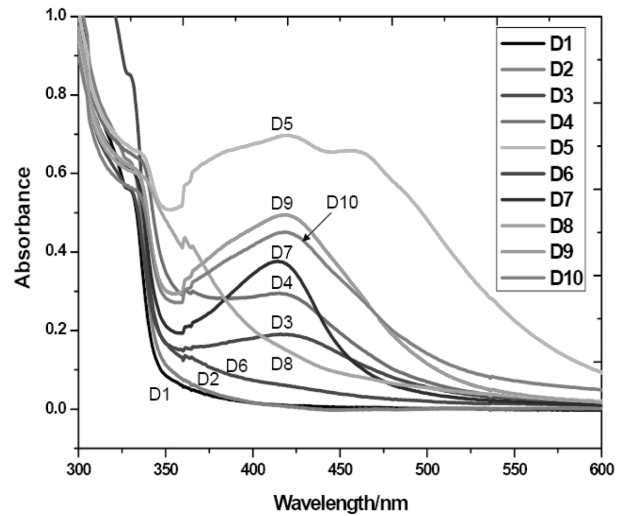


Fig. 4. UV-visible absorption spectra show the preliminary formation of nanoparticles before addition of reducing agent at ten experiments designated by the FFD.

또한 그 과정에서 낮은 반응온도조건이 응집 생성을 막지 못해 그에 따른 응집형 대립자의 생성이 나타난 것으로 여겨진다. 이에 반해 D6는 초기의 빠른 핵 생성 이후에 성장이 일어나고 높은 반응온도로 인한 활발한 Ostwald ripening에 의해 입자분포와 분산이 어느 정도 유지된 체로 대립자가 생성된 것으로 판단된다.

3-2. 조건에 따른 초기 은 나노입자의 형성과 영향

합성 과정에서 AgNO_3 의 첨가 후 투명한 갈색의 Daxad19 용액이 진하고 탁한 적갈색으로 변화가 일어나고 이후 다시 HNO_3 첨가 시 투명해지는 현상을 관찰할 수 있다. 처음 은 나노 입자 생성시 발생하는 색의 변화는 Ascorbic acid의 투여 전 Daxad19에 의한 은 이온 Ag^+ 의 환원에 의해서 일어난 것이다. Daxad19는 고분자 안정제로서 Daxa19구조체에 있는 말단의 포름알데이드와 나프탈렌 고

Table 3. Box-Behnken design as a response surface method (RSM) for three factors and the measured values for the selected properties

| Exp. Set | Factors | | | Properties | | | |
|----------|---------------------|---------------------|-----------|------------|-------------|-----------|----------|
| | HNO_3 (ml) | AgNO_3 (g) | Daxad (g) | Size (nm) | Median (nm) | Sigma (%) | Big-size |
| R1 | 1.00 | 0.85 | 1.25 | 48.5 | 35.6 | 111.7 | 12.94 |
| R2 | 4.00 | 0.85 | 1.25 | 39.0 | 36.4 | 28.6 | 2.57 |
| R3 | 1.00 | 2.55 | 1.25 | 39.6 | 31.3 | 74.7 | 8.37 |
| R4 | 4.00 | 2.55 | 1.25 | 32.4 | 31.6 | 33.6 | 0.83 |
| R5 | 1.00 | 0.85 | 3.75 | 40.4 | 37.9 | 48.8 | 2.56 |
| R6 | 4.00 | 0.85 | 3.75 | 38.7 | 38.7 | 22.6 | 0.04 |
| R7 | 1.00 | 2.55 | 3.75 | 35.6 | 27.6 | 57.3 | 7.98 |
| R8 | 4.00 | 2.55 | 3.75 | 30.7 | 30.1 | 12.1 | 0.55 |
| R9 | 0.00 | 1.70 | 2.50 | 49.8 | 28.3 | 101.0 | 21.5 |
| R10 | 5.02 | 1.70 | 2.50 | 31.4 | 31.4 | 19.7 | 0.04 |
| R11 | 2.50 | 0.27 | 2.50 | 95.0 | 85.9 | 41.3 | 9.1 |
| R12 | 2.50 | 3.13 | 2.50 | 30.4 | 30.1 | 20.9 | 0.33 |
| R13 | 2.50 | 1.70 | 0.40 | 43.8 | 39.0 | 58.8 | 4.77 |
| R14 | 2.50 | 1.70 | 4.60 | 30.7 | 29.9 | 15.1 | 0.84 |
| R15 | 2.50 | 1.70 | 2.50 | 35.0 | 31.6 | 39.8 | 3.43 |
| R16 | 2.50 | 1.70 | 2.50 | 33.1 | 30.6 | 31.4 | 2.52 |
| R17 | 2.50 | 1.70 | 2.50 | 33.5 | 32.2 | 29.6 | 1.25 |
| R18 | 2.50 | 1.70 | 2.50 | 35.1 | 32.4 | 44.3 | 2.68 |

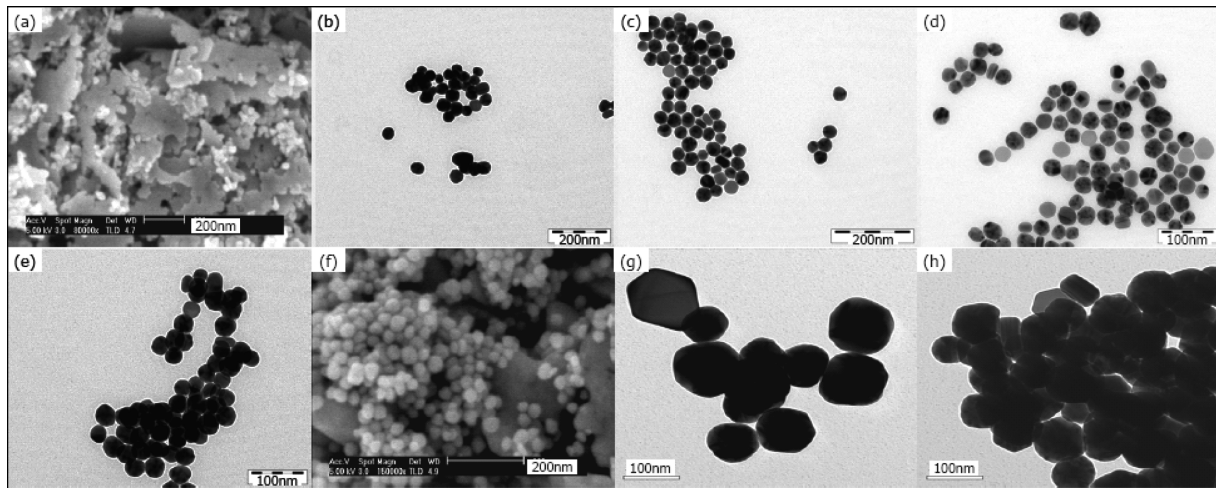


Fig. 5. TEM and SEM images of the samples obtained with various reaction temperatures while other factors held constant at the condition established in the optimization of the FFD: (a) 3 °C (SEM), (b) 20 °C, (c) 30 °C, (d) 40 °C, (e) 50 °C, (f) 60 °C (SEM), (g) 70 °C, (h) 80 °C

리로 인한 환원제로서의 역할을 한다[11]. HNO_3 의 첨가 시 투명해지면서 다시 색이 변하는데 이는 형성된 나노 입자들과 약하게 응집되어 있던 입자들이 녹으면서 일어난다.

다른 조건에서 생성된 나노 입자의 변화를 보기 위하여 Fig. 4에서는 Ascorbic acid 투여 전 상태에서 Table 2의 첫 번째 요인 분석 (1st FFD) 조건의 10개 시료에 대한 UV-visible 흡광도 측정 결과를 보여준다. D1과 D2, D6의 세 시료는 400~450 nm의 과장 조건에서 은 나노 입자의 표면 플라즈몬 공명에 의한 특정 피크가 관찰되지 않았다. 이는 세 시료의 경우 핵 생성이 일어나지 않은 것으로 낮은 농도의 AgNO_3 (D1, D2, D6) 조건에서 높은 농도의 HNO_3 (D2, D6)이거나 낮은 반응 온도 (D1, D2)의 조건을 가질 때 합성이 잘 되지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 2와 Table 2에서 보여진 바와 같이 이 세 시료는 좋지 못한 특성을 가지며 특히 큰 중간치 값을 보임을 알 수 있다. D1과 D2는 어떠한 상호작용도 관측되지 않는데 이는 HNO_3 와 AgNO_3 간의 상호작용이 어떠한 상호작용보다 입자 크기에 강하게 영향을 주기 때문이다. 따라서 Table 3의 상호작용에 있어 “+” 방향을 만족시키기 위해서는 HNO_3 와 AgNO_3 농도 조건이 (+1, -1) 나 (-1, +1)이 아니라 (+1, +1) 나 (-1, -1) 조건이어야 한다. D6조건은 위의 조건에 반하는 조건으로 HNO_3 와 AgNO_3 농도 간의 상호작용이 일어나지 않는다. AgNO_3 의 낮은 농도는 과산화도가 적절히 일어나지 않아 핵 생성이 일어나지 않는 반면 높은 HNO_3 농도에서는 생성된 은 나노 입자를 산화시켜 녹이게 된다. 게다가 약한 환원제로도 사용된 Daxad19가 낮은 농도로 존재할 때 환원력은 현저히 떨어지게 되는 결과를 가져온다. 또 낮은 온도는 확산속도를 저하시켜 낮은 환원속도로 불완전한 표면을 형성하게 된다. Fig. 5에서와 같이 위 조건의 시너지 효과에 의해서 입자 성장을 위한 핵으로서 역할을 하는 입자를 얻을 수 없게 되며, Ascorbic acid 첨가 후에도 핵 생성과 성장이 동시에 일어나지 않는다. 이는 입자 생성을 더욱 불안정하게 만든다[6]. D2에서와 같은 심각한 응집으로 인해 대립자를 생성시키는 조건은 위에서 언급된 모든 인자들에 의해서 발생한다. D9와 D10의 중간 점에서의 실험 조건은 유사한 초기 핵 생성 조건과 같은 조건으로 Ascorbic acid 투과 전 후에 있어 변함없는 특성을 갖는 입자가 만들어진다.

Fig. 4에서 또한 D3 시료와 D4 시료에서 약하고 넓은 특정 피크

를 보인다. 높은 AgNO_3 의 농도와 낮은 온도에서 합성된 D3 시료와 D4 시료의 결과를 살펴 볼 때 높은 AgNO_3 농도에 의한 과도한 초기 나노 입자 생성은 생성된 나노 입자의 응집을 초래하며 또한 낮은 온도 역시 합성 조건을 더욱 불안정하게 만든다. D4 시료는 D3 시료보다 UV-visible 흡광도에서 더 높은 세기(intensity)을 보인다. 이는 Table 2와 Fig. 1의 입경과 입자 형상에 대한 결과와 잘 일치한다. 이는 Daxad19(+1) 조건의 강한 안정화와 HNO_3 (+1) 조건의 밀고-당김의 효과에 의한 것으로 설명된다[12].

D5와 D8 조건의 시료는 약 300 nm에서 강한 피크를 가지나 특정 흡수 피크의 세기에 있어 큰 차이를 보인다. 그럼에도 불구하고, Table 2의 10번의 실험 결과에서 알 수 있듯이 입자 크기와 sigma%에 있어 유사한 결과를 보인다. 따라서 360 nm의 UV흡수 피크는 은 입자가 클러스터 상태로 존재하기 때문에 나타나는 피크로 초기 은 입자 형성 단계에서 용액 내에 발달된 은 입자 클러스터는 최종 산물이 더 좋은 입자 특성을 보이는 것과 관련이 있다는 것을 알 수 있다[13].

3-3. 반응온도 영향

DOE 분석결과인 Fig. 1에서 입자 특성의 전 부문에서 가장 강하게 영향을 주는 인자가 반응온도임을 알 수 있었다. 따라서, 최적화에서 얻어진 특정 조건에서 반응 온도에 따른 실험을 추가적으로 실시하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 3 °C에서는 입자가 용융된 형태로 입자가 불규칙하고, 20 °C에서는 입자 경계가 불명확할 정도로 입자간 분리가 부족한 상태를 볼 수 있다. 30~40 °C에서는 표면에너지 증가에 따른 입자의 분산이 이루어져 독립적인 입자가 형성이 되었고, 50 °C에서는 표면 응집이 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 60 °C에서는 미립자와 응집에 의한 대립자가 혼재하고 있고, 70 °C에서는 100 nm 이상의 대립자로 성장하게 된다. 마지막으로 80 °C에서는 100 nm 이상 대립자의 응집이 나타남을 알 수 있었다. 이러한 결과는 XRD분석을 통해 다시 한번 확인할 수 있었다.

3-4. 반응 표면 분석을 통한 최적화

부분 요인 실험 계획법(FFD)의 분석결과, 인자들과 특성에 있어

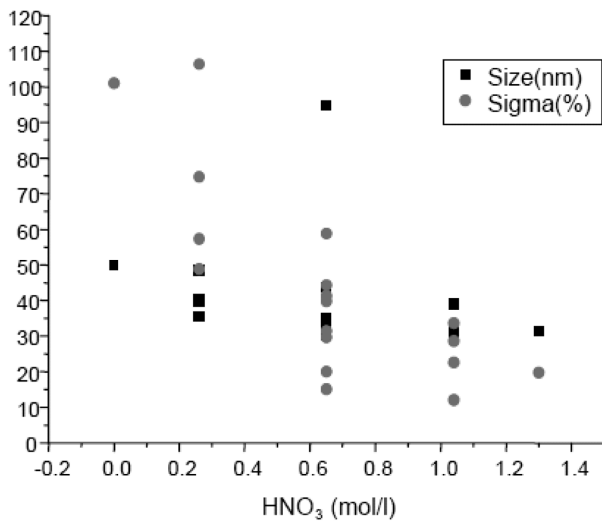


Fig. 6. Plot showing effects for size and sigma% by the concentration of HNO_3 on conducting the response surface method.

상호 관련 함수가 직선함수가 아닌 곡선 형태로 나타남을 알 수 있었다. 따라서 최적화를 위해서는 더 발전된 형태의 실험 계획법이 요구되었다. 이 과정에서 덜 중요한 인자를 제거하기 위하여 인자의 수를 줄이는 작업이 동반되는데 불행하게도 본 실험에서 설정한 6개의 인자 모두가 강한 주요 효과를 나타내거나 인자간 강한 교호 작용을 보인다. 따라서 인위적으로 반응온도와 Ascorbic acid 농도, 투입 시간을 일정하게 하여 반응 표면 분석을 실행하였다. 반응 표면 분석으로 사용된 박스-벤켄법은 +1, -1 에서 +1.414, -1.414까지 실험 범위를 확장함에 유용하다. 본 통계적 접근은 p 값이 0.05 이하이고, R^2 값이 60% 이상일 때 신뢰성 있게 받아들여지는데, p 값은 얻어진 결과값의 양극단 값이 얻어질 확률이며 R^2 값은 인자들에 의한 특성 결과값 분포 차이의 퍼센트로 나타낸 것이다. 본 실험에서 수행된 반응 표면 분석에서 p 값과 R^2 값은 입경에 있어 각각 0.003와 68.8%, 중간 값에서는 0.004와 72.3%, sigma%는 0.000와 91%를 보여주었다.

반응 표면 분석을 통해 얻어진 인자와 특성 결과 치와의 상관관계가 Table 3에서 보여지고 있다. 특히 HNO_3 농도가 입경과 분산에 주요한 영향 인자임을 알 수 있다. 따라서, Fig. 6에서는 HNO_3 농도의 영향을 중점적으로 살펴보았다. HNO_3 의 농도가 증가함에 따라 입자 크기를 줄이고 sigma%를 줄이는데 크게 효과적임을 알 수 있으며, Table 3의 결과를 고려해 볼 때 다른 인자들, 즉 AgNO_3 와 Daxad19의 농도는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

더 작고 균일한 은 나노 입자를 합성하기 위하여 위의 세 인자의 양을 바꾸어 가며 추가 실험을 수행하였을 때, 단순 인자 실험계획법에 따라 각 인자의 양을 70%까지 증가시켜 26 nm의 입경과 17%의 분산도를 가진 은 입자의 합성이 가능하게 되었다. 특히 HNO_3 의 농도를 더 증가시켰을 때 더 좋은 결과가 예상된다.

반응 표면 분석의 통계적인 분석의 최종 단계에서 Fig. 7와 같이 선택된 결과치를 최적화하였다. 이 최적화 플롯은 통계적인 Minitab 소프트웨어로 실행하였으며, 목표 특성을 선택한 다음 인자들의 조합으로 목표 특성치를 맞춰나가는 방법으로 진행된다. Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 곡선성을 가지는 그래프의 최저점에서 최적화 점이 형성된다. 본 실험의 경우 HNO_3 농도와 AgNO_3 농도가 높은

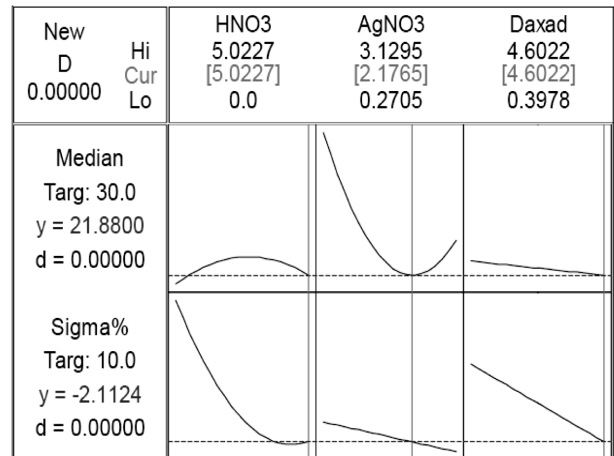


Fig. 7. Response optimization plot obtained from the statistical analysis of the response surface method.

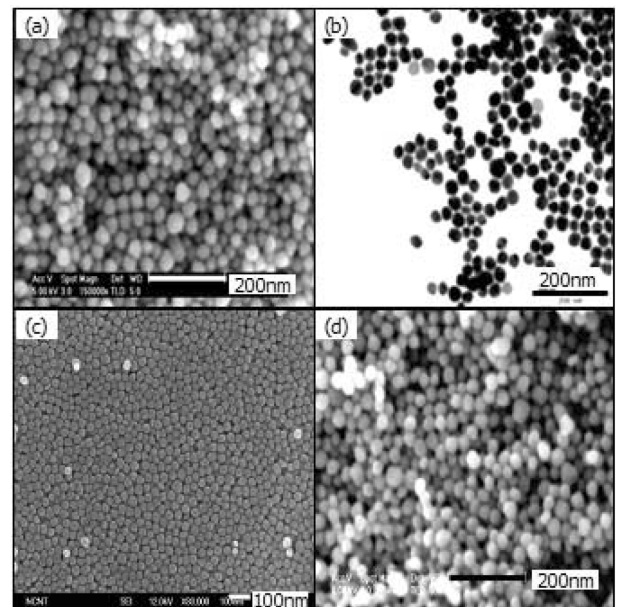


Fig. 8. SEM and TEM images of samples synthesized at the optimum condition obtained (a) and (b) from the FFD, (c) and (d) from the RSM.

조건에서 곡선성에서의 최저점이 관찰된다. 반면에 다른 인자들은 기준점에 있는 상태가 약간의 입경이 증가함과 동시에 sigma%가 향상된 최적화 점이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 이러한 결과를 바탕으로 최적화를 진행한 결과를 보여 준다. HNO_3 와 AgNO_3 의 농도에 약한 곡선성이 나타났고 이를 고려한 최적 조건이 제시되었다. 이렇게 얻어진 최적 조건을 기반으로 합성을 진행하여 30 nm수준에서 10%의 분포를 지닌 은 나노 입자가 합성되었다. 이 결과를 2차 요인 실험 계획법의 결과와 비교하여 본 결과 입도분포와 응집이 개선되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

은 나노 입자의 합성에 있어서 다양한 방법들이 검토되었음에도 불구하고 양산성 있는 대량 합성은 쉽지 않음을 알 수 있었다. 이에

양산성이 확보된 합성을 위해서 통계적 실험계획법과 이에 따른 보완적 실험이 요구되었다. 즉 각 인자에 의한 결과에 대한 영향의 정도를 살펴보고, 이를 근거로 최적화를 진행하는 것이다. 결과적으로 본 연구에서는 30 nm수준에서 10%의 분포를 지니고 약 2% 고분자 분산제가 코팅된 은 나노 입자를 얻을 수 있었다. 이를 활용하여 잉크젯에서의 분산 안정성과 도포성을 확인하기 위해서 실험을 수행한 결과 실제 적용이 가능한 결과를 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 산하 국가 지정 연구실(NRL) 사업과 과학기술부의 수소에너지 사업 및 교육인적자원부의 BK21 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Ryu, B. H., Choi, Y., Park, H. S., Byun, J. H., Kong, K., Lee, J. O. and Chang, H., "Synthesis of Highly Concentrated Silver Nanosol and Its Application to Inkjet Printing," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **270-271**, 345-351(2005).
2. Sondi, I., Goia, D. V. and Matijević, E., "Preparation of Highly Concentrated Stable Dispersions of Uniform Silver Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 75-81(2003).
3. Suber, L., Sondi, I., Goia, D. V. and Matijević, E., "Preparation and the Mechanisms of Formation of Silver Particles of Different Morphologies in Homogeneous Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **288**, 489-495(2005).
4. Box, G. E. P., Hunter, W. G. and Hunter, J. S., *Statistics for Experimenters-An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Wiley, New York(1978).
5. Passos, C. G., Ribaski, F. S., Simon, N. M., dos Santos Jr., A. A., Vaghetti, J. C. P., Benvenutti, E. V. and Lima, E. C., "Use of Statistical Design of Experiments to Evaluate the Sorption Capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) Adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 396-407(2006).
6. Rueda, N., Bacaud, R., Lanteri, P. and Vrinat, M., "Factorial Design for the Evaluation of the Influence of Preparation Parameters Upon the Properties of Dispersed Molybdenum Sulfide Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **215**, 81-89(2001).
7. Silina, Y. E., Kuchmenko, T. A., Korenman, Y. I., Tsivileva, O. M. and Nikitina, V. E., "Use of a Complete Factorial Experiment for Designing a Gas Sensor Based on Extracts of *Pleurotus ostreatus* Mycelium Mushroom," *J. Analyt. Chem.*, **60**(7), 678-683(2005).
8. Brasil, J. L., Martins, L. C., Ev, R. R., Dupont, J., Dias, S. L. P., Sales, J. A. A., Airoidi, C. and Lima, E. C., "Factorial Design for Optimization of Flow-injection Preconcentration of Copper (II) Determination in Natural Waters, Using 2-aminomethylpyridine Grafted Silica Gel as Adsorbent and Spectrophotometric Detection," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **85**, 475-491(2005).
9. Cao G., *Nanostrures & Nanomaterials-Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London(2004).
10. Mulvaney, P., "Surface-Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles," *Langmuir*, **12**, 788-800(1996).
11. Sondi, I., Goia, D. V. and Matijević, E., "Preparation of Highly Concentrated Stable Dispersions of Uniform Silver Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 75-81(2003).
12. Gutierrez, M. and Henglein, A., "Formation of Colloidal Silver by "push-pull" Reduction of Silver(1+), *J. Phys. Chem.*, **97**, 11368-11370(1993).
13. Passos, C. G., Ribaski, F. S., Simon, N. M., dos Santos Jr., A. A., Vaghetti, J. C. P., Benvenutti, E. V. and Lima, E. C., "Use of Statistical Design of Experiments to Evaluate the Sorption Capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine- 4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) Adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 396-407(2006).