변형 폴리올 공정에서 pH에 따라 합성된 Sn 나노입자의 형상 변화 및 형성기구

신용무 · 이종현[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Morphology and Formation Mechanism of Sn Nanoparticles Synthesized by Modified Polyol Process at Various pH Values

Yong Moo Shin and Jong-Hyun Lee[†]

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

(2014년 9월 30일 접수: 2014년 10월 1일 최종수정: 2014년 10월 2일 채택)

Abstract To synthesize Sn nanoparticles (NPs) less than 30 nm in diameter, a modified polyol process was conducted at room temperature using a reducing agent, and the effects of different pH values of the initial solutions on the morphology and size of the synthesized Sn NPs were analyzed. tin(II) 2-ethylhexanoate, diethylene glycol, sodium borohydride, polyvinyl pyrrolidone (PVP), and sodium hydroxide were used as a precursor, reaction medium, reducing agent, capping agent, and pH adjusting agent, respectively. It was found by transmission electron microscopy that the morphology of the synthesized Sn NPs varied according to the pH of the initial solution. Moreover, while the size decreased to 11.32 nm with an increase up to 11.66 of the pH value, the size increased rapidly to 39.25 nm with an increase to 12.69. The pH increase up to 11.66 dominantly promoted generation of electrons and increased the amount of initial nucleation in the solution, finally inducing the reduced-size of the Sn particles. However, the additional increase of pH dominantly induced a decrease of PVP by neutralization, which resulted in acceleration of the agglomeration by collisions between particles.

Key words Sn nanoparticle, modified polyol synthesis, pH, PVP, particle size.

1. 서 론

벌크(bulk) 재료에서 구현될 수 없는 특유의 전기적, 자기적, 화학적, 물리적, 광학적 성질에 대한 탐구와 관련 분야의 적용 가능성을 가지고 2000년도 이후 금속 나노입자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그 중에 주석(Sn) 및 그 합금은 전기·전자 모듈의 제조에서 인터커넥션(interconnection) 재료로서 사용되며 전자 패키징 분야의 핵심 금속소재로 이용되고 있다.⁵⁻¹⁰⁾ 특히 2000년도 중반부터 시작된 무연 솔더(Pb-free solder)화의 동향은 기존 Sn-37 wt%Pb 공정(eutactic) 조성계에 비해 솔더 내 주석 함유량을 보다 높이는 결과를 야기시키게 되었다.

이에 따라 솔더링 온도의 증가 및 감소된 솔더링 특성(solderability)과 같은 무연 솔더링 초창기의 여러 어려움에도 불구하고 부품의 내열성 향상 및 플럭스(flux)의 특성 향상과 같은 여러 개선 과정을 통해 현재 무연 솔더링 공정은 안정화 단계에 접어들게 되었다.¹¹⁾

무연 솔더링 기술은 주 인터커넥션 재료인 솔더 패이스트 및 솔더 볼의 무연화 뿐만이 아니라 솔더링 특성(solderability)에 큰 영향을 미치는 패드 피니시(pad finish) 표면처리 공정에도 필요하다. 전기·전자 모듈의 지속적인 단가 하락 로드맵(roadmap)은 패드 피니시 표면처리 공정의 속도 향상을 요구하게 된다. 아울러 인터커넥션 부의 지속적인 미세 피치(pitch)화도 전기·전자 모듈의

[†]Corresponding author

E-Mail : pljh@snut.ac.kr (J.-H. Lee, Seoul Nat'l Univ. of Sci. & Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지속적인 발전 방향이다. 따라서 표면처리 공정의 속도 향상과 미세 피치화를 동시에 구현할 수 있는 저가 패드 피니시 공정으로 침지(immersion) Sn 도금법이 지속적으로 주목받고 있다.¹²⁻¹³⁾ 그러나 침지 Sn 도금은 연속 도금 생산시설 기반으로 제조되고 도금액의 특성에 크게 영향을 받는다는 측면에서 볼 때 안정적인 품질을 보장하는 대중화된 패드 피니시 공정이라고 할 수 없다.

이에 비해 본 저자의 선행연구 결과는 초미세 Sn 또는 Sn계 합금 나노 입자의 사용에 의한 새로운 Sn 피니시 공정의 가능성을 보여준다. 이 공정은 Sn 또는 Sn계 합금 나노 입자의 직경이 약 30 nm 미만의 초미세 나노 입자로 존재할 경우 그 용점에 그 크기 감소치에 비례하여 급격히 감소하는 Gibbs-Thomson 효과¹⁴⁻¹⁶⁾를 응용한 것으로서 이러한 Sn 또는 Sn계 합금 나노 입자를 함유하는 잉크(ink)를 Cu 패드 상에 도포하고 가열할 경우 160~170 °C의 낮은 온도에서도 금속 입자들이 용융되면서 Cu 패드 상에 웨팅(wetting)되는 원리를 이용하는 것이다. 이러한 공정법은 높은 공정 온도로 인쇄회로 기판(printed circuit board, PCB) 또는 기판(substrate)의 열화(degradation) 또는 휨(warp)을 야기시킬 수 있는 무연 솔더 기반 hot air solder level(HASL) 공정과 공정 온도상 큰 차이를 보이며, 별다른 공정 장비가 필요없는 대중적인 패드 피니시법으로 고려될 수 있다.

본 연구에서는 상기 언급된 Sn 나노 입자 함유 잉크를 사용한 저온 패드 피니시 공정에 이용할 목적으로 직경 30 nm 미만의 Sn 나노 입자를 습식 화학적 환원법으로 제조하고자 하였으며, 이 과정에서 pH 변화에 따른 합성 Sn 나노 입자의 크기 변화 관찰 및 그 원인을 분석하고자 하였다. 본 연구에서 사용된 합성법은 변형 폴리올(polyol)법으로 언급될 수 있는데,¹⁷⁾ 이 방법은 폴리올 용매를 사용하되 강제 환원제를 첨가하여 상온 반응에서도 효과적으로 Sn 나노 입자를 합성시킬 수 있다. 또한 이러한 상온반응은 브라운 운동(Brownian motion) 등에 의한 나노 입자의 응집화를 억제시키게 되므로 보다 작은 크기의 나노 입자 합성에 유리하다.¹⁸⁾

2. 실험 방법

본 연구의 변형 폴리올 합성 공정에서 용매로는 diethylene glycol(DEG, 99 %, Sigma-Aldrich Co.)이 사용되었고, 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 Co.)를, 강제 환원제로는 sodium borohydride(NaBH_4 , 99.99 %, Sigma-Aldrich Co.)를 각각 사용하였다. 또한 합성 입자들의 응집을 최소화시키기 위해 분자량 1,300,000의 polyvinyl pyrrolidone(PVP, Sigma-Aldrich Co.)를 추가 사용하였고,

주요 공정변수인 pH 값의 변화는 sodium hydroxide(NaOH , ≥ 98 %, Sigma-Aldrich Co.)의 첨가로 조절하였다.

네 개의 비이커에 DEG 100 mL와 NaBH_4 2 g, PVP 1 g을 동일하게 장입한 뒤 pH 조절제인 NaOH 를 각각 0, 0.1, 0.5, 1.5 g씩 투입하였다. 이후 상온에서 300 rpm으로 2시간동안 교반시켜 모든 시약을 완전히 용해 및 혼합시켰다. 이 때 각각의 pH는 10.35, 11.66, 12.32, 12.69의 값으로 측정되었다. 마지막으로 투입 물질들이 완전히 용해된 각 용액에 디스펜서(dispenser)를 사용하여 2 mL의 Sn 전구체(tin(II)2-ethylhexanoate)를 일정속도(4.5 mL/min)로 주입하였다. Sn 전구체를 주입하는 동시에 용액의 색상이 투명 무색에서 진한 회색으로 변화됨을 확인되어 주입 직후부터 반응이 활발히 진행됨을 관찰할 수 있었지만, 반응의 완료 시점은 1시간으로 설정하여 1시간동안 교반시키며 반응을 완료하였다. 상기 모든 과정은 대기 중에서 진행되었다.

이후 합성된 Sn 나노 입자를 채취하기 위해 나노 입자 함유 용액을 6000 rpm에서 15분간 원심분리를 실시했으며, 이를 3회 반복하였다. 즉, 1 회 원심분리 완료 후 원심분리 튜브를 꺼내 상층액을 버리고 메탄올을 추가 첨가하여 다시 원심분리하는 과정을 3회 실시함으로써 Sn 나노 입자의 수집과 동시에 용매에 잔류하는 이온 성분들을 제거하고자 하였다. 이와 같은 메탄올 용매 기반 용액의 제조를 통해 이후의 건조과정은 매우 수월하였다. 3회 원심분리 후 상층액이 제거된 용액은 진공 챔버(chamber)에 장입하여 10시간동안 방치한 다음 건조된 분말 형태의 최종 시료를 획득할 수 있었다.

합성 직후 Sn 나노 입자의 크기 및 형상을 확인하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, Tecnai G² F30ST, FEI Company) 관찰을 실시하였다. 이를 위해 합성 직후 나노 입자 함유 용액을 copper 그리드(grid) 상에 한 방울 떨어뜨린 뒤 강제 건조하여 관찰 시편을 준비하였다. 아울러 건조 분말의 상태를 확인하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-4800, Hitachi Ltd.) 관찰을 실시하였다. 또한 건조 분말의 상분석을 위해 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석도 실시하였다. 합성반응의 기구(mechanism)를 분석하기 위해 푸리에 변환 적외분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Vertex 80, Bruker Optics Co.) 분석을 실시하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1은 변형 폴리올 공정을 통해 초기 pH의 변화에 따라 합성된 나노 입자들의 크기 및 형상 변화이다. 서로 다른 초기 pH 상태에서 각기 다른 크기와 형상의 나

Fig. 1. TEM images of Sn nanoparticles synthesized at different initial pH values: (a) 10.35, (b) 11.66, (c) 12.32, and (d) 12.69.

Fig. 2. Size distribution of Sn nanoparticles synthesized at different initial pH values.

노 입자들이 합성되었음을 관찰할 수 있었다. 즉, 초기 pH 값이 10.35에서 12.69로 증가함에 따라 입자들의 평균 크기는 눈에 띄게 변화하였고, 그 형상 역시 점차 각

형으로 변화됨을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 초기 pH의 변화에 따라 합성된 나노 입자들의 크기 및 크기편차 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 초기 pH 값이 10.35, 11.66, 12.32, 12.69로 설정됨에 따라 입자들의 평균 크기는 각각 $15.50(\pm 7.65)$, $11.32(\pm 3.13)$, $23.60(\pm 11.05)$, $39.25(\pm 25.67)$ nm로 변화하였다. 즉, pH 값이 11.66인 경우까지는 입자들의 평균 크기가 다소 감소하다 이후 pH 값이 12.69로 증가함에 따라 평균 크기는 크게 증가되는 양상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 초기 pH의 변화에 따라 합성된 나노 입자들의 TEM 이미지와 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform, FFT)으로 얻은 패턴 이미지를 나타낸다. 각 고배율 TEM 이미지에서는 입자를 둘러싸고 있는 비정질의 필름이 존재하고 있음을 관찰할 수 있었고, FFT 패턴에서는 모든 경우에서 Sn 상만이 존재함을 관찰할 수 있었다. 특히 모든 경우에서 Sn (200)면에 해당하는 회절 점이 매우 강하게 관찰됨을 확인할 수 있었는데, TEM 이미지에서도 정방정계 Sn의 (200)면에 해당되는 면간거리인 $2.915 \text{ \AA}^{19)}$ 가 관찰되어 모든 pH 조건에서 합성된 나

Fig. 3. TEM images and FFT patterns of Sn nanoparticles synthesized at different initial pH values: (a) 10.35, (b) 11.66, (c) 12.32, and (d) 12.69.

노 입자들이 Sn 상임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 초기 pH의 변화에 따라 합성된 Sn 나노 입자들의 FT-IR 분석 결과이다. 모든 시료에서 1640 cm^{-1} 의 파수에 해당하는 peak가 선명히 관찰되었는데, 이는 C=O stretching 본딩에 해당한다.²⁰⁾ 즉, 이 C=O stretching 본딩은 PVP에 존재하는 C=O 결합을 의미하는 것으로 Sn 나노 입자의 표면이 PVP로 캡핑(capping)되어 있음을 간접적으로 나타내는 결과이다. 이러한 결과는 Fig. 3의 TEM 이미지에서 관찰된 비정질 필름막의 관찰 결과와도 잘 일치한다.

Fig. 5는 초기 pH의 변화에 따라 합성된 Sn 나노 입자들의 건조 후 이미지를 SEM으로 촬영한 결과이다. 모든 시료에서 입자들의 크기가 전체적으로 다소 증가되어 평균 입자크기가 미미하나마 증가된 것이 관찰되었다. 이는 Sn 나노 입자들이 PVP로 캡핑되어 있음에도 불구하고 Sn 나노 입자들의 불안정하고 반응성이 높은

Fig. 4. FT-IR spectra of Sn nanoparticles synthesized at different pH values.

Fig. 5. SEM images of Sn nanoparticles synthesized at different initial pH values: (a) 10.35, (b) 11.66, (c) 12.32, and (d) 12.69.

표면 상태로 인해 건조 과정에서 일부 초미세 입자들을 중심으로 분말간의 응집에 의한 조대화 현상이 발생했기 때문으로 파악된다.²¹⁾ 아울러 입자들간의 뭉침(aggregation) 현상도 매우 심하게 일어난 것을 관찰할 수 있었는데, PVP 캡핑이 입자들간의 뭉침을 오히려 촉진시킨 것으로 분석된다.²¹⁾

Fig. 6은 초기 pH의 변화에 따라 합성된 Sn 나노 입자들의 건조 후 XRD 결과를 나타낸다. 모든 시료에서 기본적으로 Sn 상이 관찰된 반면 Sn 산화물은 관찰되지 않아 건조 과정에서 Sn의 산화는 매우 미미한 것으로 분석되었다. Sn 나노 입자 표면의 활발한 산화 반응성을 고려할 때 이와 같은 산화물상의 생성 억제는 캡핑된 PVP에 의한 내산화 효과로 파악되었다.²²⁾ 한가지 특이한 사실은 초기 pH가 12.69이었던 시편, 즉 NaOH를 가장 많이 첨가시킨 시편의 경우 Sn 상 외에도 Na_2CO_3

Fig. 6. XRD patterns of Sn nanoparticle samples prepared at different initial pH values by a modified polyol process.

상이 뚜렷이 관찰되었는데, 이는 지나친 NaOH의 첨가로 인한 부반응으로 Na^+ 이온들이 CO_3^{2-} 이온들과 결합하여 염을 석출시켰기 때문으로 분석되었다. Fig. 5(d)에서 알 수 있듯이 Na_2CO_3 상이 시료에 잔존할 경우 Sn 나노 입자들의 건조 후 SEM 이미지는 큰 차이를 나타내었다.

한편 초기 pH가 증가함에 따라 Sn 상의 피크 세기 (peak intensity)가 증가하고 반치폭(full-width-half-maximum)이 감소하는 경향을 확인할 수 있었는데, 이를 통해 pH가 증가함에 따라 입자 크기가 점차 커지면서 결

정성이 좋아지기 때문으로 분석되었다. 반치폭을 식 (1)의 Scherrer 식²³⁾에 적용해보면 pH 10.35는 26.2 nm, pH 11.66은 26.8 nm, pH 12.32는 31.3 nm, pH 12.69는 38.58 nm의 입자 크기값을 각각 얻을 수 있는데, 이는 Fig. 5의 SEM에서 관찰한 입자 크기 관찰 결과와 매우 유사함을 알 수 있었다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 τ 는 결정립 두께(단위: Å)이며, K는 결정의 모양에 따라 다른 값을 가지는 형상계수로 0.9를 사용했으며, λ 는 파장을 나타내고, β 는 반치폭, θ 는 Bragg 회절각을 각각 나타낸다.

4. 고 찰

앞서의 결과들을 통해 변형 폴리올 합성법을 통해 Sn 나노 입자를 합성시킬 경우 초기 pH 변화에 따른 합성 Sn 입자들의 크기 및 형태 변화를 모식적으로 표현하면 Fig. 7과 같다.

우선 용액 내에서 변형 폴리올 공정에 의한 Sn 나노 입자 형성 원리는 아래와 같은 화학반응식으로 표현될 수 있다.

Fig. 7. Synthesis mechanism of Sn nanoparticles with respect to initial pH value.

반응식 (1)은 다음의 두 반응식으로 나눌 수 있다.

즉, 환원제 NaBH_4 가 DEG에 용해되어 이온화되면 BH_4^- 이온이 생성되고 이들은 DEG 용액의 $-\text{OH}$ 기와 반응하여 8개의 전자를 내놓게 된다. 그리고 이 전자들은 Sn 전구체 주입을 통해 공급된 Sn 이온들을 환원시켜 4개의 Sn 원자를 합성시키게 된다. 요컨대 본 변형 폴리올 합성 과정은 (2) 반응의 선진행과 이에 따른 부산물(전자)로 (3) 반응이 따라 일어나는 반응기구로 요약될 수 있다. 생성된 Sn 원자들의 농도가 핵생성에 필요한 임계치를 넘어서게 되면 핵생성이 시작되고 이 핵들이 자라서 클러스터(cluster) 단계에 접어들면 비로서 TEM 등으로 관찰할 수 있는 크기의 나노 입자가 합성되게 된다. 따라서 (2) 반응의 활성화는 (3) 반응의 양을 증가시키게 되고, 궁극적으로 단위 시간당 환원되는 Sn 이온의 양을 증가시키게 되므로 용액 내 금속 원자의 농도를 급속도로 높이면서 핵생성의 수를 증가시키게 될 것이다. 이후에 천천히 환원되어 핵생성 단계에 참여하지 못하는 Sn 원자들은 성장(growth) 단계동안 기 생성된 Sn 입자들의 크기 성장에 이바지하며 소모될 것이다. 한편 첨가된 PVP는 궁극적으로 금속 나노 입자와 결합하여 Fig. 3의 TEM 이미지 및 Fig. 4의 결과로부터 알 수 있듯이 나노 입자 표면에 캡핑층을 형성시키게 되는데, 본 합성법과 같이 Sn 전구체를 제일 나중에 첨가시키는 경우에는 입자의 핵생성 직후 PVP와의 결합이 발생할 것으로 예상된다.

한편 습식 환원공정에 의한 나노 입자의 합성에서 합성 용액의 pH의 변화는 첨가된 PVP에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 일례로 Chou 등은 약한 산성을 띄는 PVP는 $-\text{OH}$ 기와 반응하여 그 양이 감소됨을 보고한 바 있다.²⁴⁾ 즉, pH의 증가에 따라 진행되는 $-\text{OH}$ 기의 증가는 약한 산성을 띄는 PVP와의 중화반응을 통해 소모되게 되는데, 이에 따라 나노 입자들을 캡핑할 수 있는 PVP 양이 감소될 수 있음을 예측할 수 있다. PVP 양의 감소는 PVP 캡핑층의 두께를 점차 얇게 할 것으로 예상되는데, 이 경우 입자들간의 응집을 방해할 수 있을 만큼의 충분한 캡핑이 이루어지지 않는 입자들의 생성이 이루어질 수 있을 것이다. 충분한 캡핑 두께를 확보하지 못한 입자들간의 충돌은 입자간의 응집과 이에 따른 입자 크기의 증가를 야기시키게 된다.

pH의 증가에 따른 PVP 캡핑의 두께 감소 결과는 Fig. 4의 결과로부터 증명된다. 즉, Fig. 4의 FT-IR 결과에서

pH 값이 증가할수록 $\text{C}=\text{O}$ stretching 본딩의 피크의 세기가 점차 감소함을 확인할 수 있어 pH 값이 증가할수록 Sn 표면에 흡착된 PVP의 양이 감소함을 예측할 수 있었다.

아울러 Mott 등은 구리(Cu) 나노 입자의 다양한 형상에 대한 형성 기구를 다음과 같이 규명하고 있다.²⁵⁾ 초기 Cu 핵의 결정면들은 그 표면 자유에너지가 서로 다르며, 그에 따라 PVP의 표면 흡착력도 결정면마다 서로 다르게 되는데, 이에 따라 PVP는 Cu 나노 입자의 특정 결정면에 우선적 흡착하게 되면서 PVP와의 흡착력이 약한 면은 강한 면보다 빠른 결정성장 속도를 보이고, 궁극적으로 결정면들 간의 성장속도 차이가 발생한다고 보고하고 있다. 그리고 이러한 PVP의 거동이 진행될 경우 최종 나노 입자의 형상은 다양한 각형 모양으로 성장하게 된다고 보고하였다. 이러한 보고로 비추어 볼 때 본 연구의 Sn 나노 입자 역시 초기 핵에는 각기 다른 결정면들이 존재하며, 그에 따라 표면 자유에너지 및 PVP 흡착력의 차이가 존재할 것으로 예상된다. 즉, 입자의 핵생성 직후 PVP와의 결합이 발생한다고 했을 때 입자들마다 형성된 캡핑층의 두께는 이론적으로 서로 다를 수밖에 없을 것이다.

이상의 다양한 고려로부터 앞서 설명된 실험 결과들을 해석하면 다음과 같다. Fig. 1에서 관찰된 나노 입자들은 초기 핵생성 양과 Sn 입자간 응집에 의한 조대화 정도의 최종 결과를 보여주는 것이다. 즉, Fig. 7의 클러스터간 반응 모식도에 나타난 것처럼 초기 pH가 10.35로부터 12.69로 높아짐에 따라 증가된 용액 중 $-\text{OH}$ 기의 수는 상기 (2) 반응을 활성화시켜 초기 핵생성 양을 증가시킬 것이다. 단위 체적당 증가된 핵의 수는 이후 Sn 원자 공급에 의한 성장만이 진행되면서 합성 반응이 종결될 경우 최종 입자의 크기를 작게 하고 그 크기를 고르게 하는 결과로 이어지지만, 용액 중 PVP의 양을 감소시키는 결과로 볼 때 실제로는 입자간 충돌에 의한 입자의 응집 현상을 가속화시키는 조건을 제공하는 양면성이 있다. 즉, pH 값의 증가는 중화반응의 가속화로 Fig. 7의 모식도에서와 같이 클러스터 또는 입자당 PVP 캡핑층의 두께를 감소시킬 것이다. pH 값의 증가가 단위 시간당 핵 및 클러스터의 생성수를 증가시킨다는 사실을 고려할 때 pH 값 증가에 따른 캡핑층의 두께 감소 효과는 더욱 활발하게 진행될 것으로 예상된다. 결국 pH 11.66에서부터 12.69 구간의 경우는 증가된 핵생성 수와 얇아진 캡핑층의 동시 영향으로 pH 값이 증가할수록 조대한 입자로의 성장이 가속된 것으로 분석되었다. 단지 pH 11.66의 경우(Fig. 1b)는 pH 10.35의 경우(Fig. 1a)에서보다 초기에 더 많은 핵생성을 야기시키면서도 PVP 캡핑층의 두께가 클러스터간의 응집을 방해

할만큼 충분하게 유지되는 바 최종 입자의 평균 크기가 가장 작은 결과가 관찰되었다. 이러한 반응 기구는 Fig. 1(b) 시료에서 입자들간의 크기 편차가 가장 작은 결과를 통해서도 간접적으로 증명된다. pH 10.35의 경우(Fig. 1a)는 초기 핵생성 수가 가장 적고 충분한 두께의 PVP 캡핑에 의해 입자간의 응집 반응은 최소화될 것으로 예상되나, 상대적으로 부족한 1차 환원반응으로 잔존 Sn 이온들이 1차로 생성된 핵 및 클러스터들의 성장 거동에 주로 기여하게 되면서 최종 입자의 평균 크기가 pH 11.66의 경우보다 다소 큰 것으로 분석되었다. 또한 입자들의 성장 단계에서 이루어지는 2차, 3차 핵생성은 최종 입자들의 크기 편차를 야기시켜 Fig. 1(a) 시료에서 입자들간의 크기 편차는 Fig. 1(b) 시료에 비해 다소 증가하는 경향이 관찰되었다.

한편 Fig. 1(c) 및 1(d)에서 관찰된 조대 각형 입자들은 핵생성 직후 핵들의 응집 과정에서 기존 흡착 PVP 캡핑층의 재배열이 일어나고, 이 과정에서 우선 흡착 결정면 위주로 두꺼운 PVP 캡핑층이 생성되기 때문으로 파악된다. 이에 따라 PVP와의 흡착력이 약한 결정면에서는 용액 내 잔류 Sn 이온들의 환원에 따른 결정성장이 주도적으로 이루어지면서 특정 면이 발달된 조대 각형 입자들을 형성시키는 것으로 해석된다.

5. 결 론

상온에서 수행된 변형 폴리올 공정을 통해 PVP로 캡핑된 Sn 나노 입자를 성공적으로 합성하였고, 주요 공정변수인 초기 합성 용액의 pH에 따라 합성되는 Sn 나노 입자들의 크기 및 형태가 변화됨을 확인할 수 있었다. 즉, 초기 pH 값이 11.66인 경우까지는 입자들의 평균 크기가 다소 감소하다 이후 pH 값이 12.69로 증가함에 따라 평균 크기는 크게 증가되는 양상을 관찰할 수 있었다. pH의 증가는 용액 중 -OH기의 수를 증가시켜 전자 생성 반응을 촉진시키므로 초기 핵생성 양을 증가시키고, 합성 Sn 입자의 크기는 작게 만드는 효과를 유발할 수 있다. 그러나 pH의 증가는 중화반응에 의한 PVP 양의 감소를 동시에 유발하게 되므로 지나친 pH 값의 증가는 PVP 캡핑이 미미한 초기 입자들을 생성시켜 이들간의 충돌에 의한 응집 현상의 가속화 조건을 제공하므로 최종적으로 Sn 입자의 크기를 크게 증가시켰다. Sn 입자들간의 과도한 응집은 특정 면이 발달된 조대 각형 입자들의 생성으로 귀결되었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단(National Research Foundation

of Korea, NRF)의 일반연구자지원사업(신진연구) 연구비 지원(2011-0009088)으로 수행되었습니다. 또한 저자들은 TEM, FT-IR, SEM(이상 서울센터) 및 XRD(대구센터) 측정에 대해 한국기초과학지원연구원(Korea Basic Science Institute, KBSI)에 감사드립니다.

References

1. Y. Sun and Y. Xia, *Science*, **298**, 2176 (2002).
2. J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435 (1999).
3. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.*, **288**(2-4), 243 (1998).
4. L. Balan, R. Schneider, D. Billaud and J. Ghanbaja, *Mater. Lett.*, **59**(8-9), 1080 (2005).
5. H. Yu, V. Vuorinen and J. K. Kivilahti, *J. Electron. Mater.*, **36**(2), 136 (2007).
6. C. D. Zou, Y. L. Gao, B. Yang, X. Z. XIA, Q. J. Zhai, C. Andersson and J. Liu, *J. Electron. Mater.*, **38**(2), 351 (2008).
7. C. Y. Lin, U. S. Mohanty and J. H. Chou, *J. Alloys Compd.*, **472**(1-2), 281 (2009).
8. L. -Y. Hsiao and J. -G. Duh, *Electron. Mater.*, **35**(9), 1755 (2006).
9. H. Jiang, K. -S. Moon, F. Hua and C. P. Wong, *Chem. Mater.*, **19**(18), 4482 (2007).
10. C. Zou, Y. Gao, B. Yang and Q. Zhai, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **21**(10), 868 (2010).
11. J. Glazer, *J. Electron. Mater.*, **23**(8), 693 (1994).
12. M. Arra, D. Shanguan, D. Xie, J. Sundelin, T. Lepisto and E. Ristolainen, *J. Electron. Mater.*, **33**(9), 977 (2004).
13. D. H. Ormerod, *Circuit World*, **26**(3), 11 (2000).
14. S. L. Lai, J. Y. Guo, G. Ramanath and L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 99 (1996).
15. H. Jiang, K. -S. Moon, H. Dong, F. Hua and C. P. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **429**(4-6), 492 (2006).
16. Y. H. Jo, I. Jung, C. S. Choi, I. Kim and H. M. Lee, *Nanotechnol.*, **22**, 225701 (2011).
17. B. W. Chieng and Y. Y. Loo, *Mater. Lett.*, **73**, 78 (2012).
18. Y. Xuan, Q. Li and W. Hu, *AlChE J.*, **49**(4), 1038 (2003).
19. JCPDS card No.86-2264.
20. Z. Zhang, B. Zhao and L. Hu, *J. Solid State Chem.*, **121**, 105 (1996).
21. S. -S. Chee and J. -H. Lee, *Electron. Mater. Lett.*, **8**(1), 53 (2012).
22. S. Magdassi, M. Grouchko and A. Kamyshtny, *Materials*, **3**(9), 4626 (2010).
23. A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**, 978 (1939).
24. K. -S. Chou and C. -Y. Ren, *Mater. Chem. Phys.*, **64**, 241 (2000).
25. D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo and C. -J. Zhong, *Langmuir*, **23**, 5740 (2007).