



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

이 학 석 사 학 위 논 문

Polyol법에 의한 Silver nanowire
합성의 최적화와 이의 투명전도성
박막에서의 응용



2015년 2월

부경대학교 대학원

화 학 과

이 호 준

이 학 석 사 학 위 논 문

Polyol법에 의한 Silver nanowire
합성의 최적화와 이의 투명전도성
박막에서의 응용

지도교수 김 영 일

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2015년 2월

부경대학교 대학원

화 학 과

이 호 준

Table of Contents

List of Schemes

List of Tables

List of Figures

Abstract

I. Introduction

II. Experimental

1. 시약 및 재료
2. Ag-NW의 합성 및 정제
 - 2.1. Self-seeding 합성법
 - 2.2. Ag-seeding 합성법
 - 2.3. Ag-NW 정제
3. Ag-NW 투명전극필름의 제조
4. 실험장치 및 측정기기

III. Results and Discussion

1. Self-seeding법에 의한 Ag-NW의 합성
 - 1.1. NaCl control agent 합성된 Ag-NW의 특성
 - 1.2. Control agent의 종류에 따른 합성된 Ag-NW의 특성 변화
 - 1.3. 반응온도에 의한 Ag-NW의 변화
 - 1.4. 추가적인 control agent로서의 KBr의 효과
2. Pre-seeding법에 의한 Ag-NW의 합성
 - 2.1. AgCl의 환원에 의해 생성된 seed로부터 합성된 Ag-NW의 특성
 - 2.2. AgNO₃의 첨가 속도에 의한 Ag-NW 특성 변화
 - 2.3. Control agent KBr 농도에 따른 Ag-NW의 형태 변화
 - 2.4. PVP 함량 및 분자량에 따른 Ag-NW의 형태 변화
3. Ag-NW 투명전도성 필름의 제조 및 특성

IV. Conclusion

V. Reference

List of Schemes.

Scheme 1.	Schematic illustration of the mechanism proposed to account for the growth of Ag-NW with pentagonal cross sections.	4
Scheme 2.	Possible coordination and reaction process for PVP and Ag ⁺ ion.	4
Scheme 3.	Schematic illustration depicting the role of Cu-containing salts in the polyol synthesis of Ag-NW.	7
Scheme 4.	Illustration of the self-seeding method with NaCl.	10
Scheme 5.	Illustration of pre-seeding method with AgCl.	12
Scheme 6.	Illustration of Ag-NW growth to X and Y axis.	27

List of Tables

Table 1.	The sizes of the synthesized Ag-NW using KCl, NaCl and CuCl ₂ as control agents in the self-seeding method.	24
Table 2.	The sizes of Ag-NWs synthesized at various temperatures by the self-seeding method with NaCl as a control agent.	26

Table 3.	The sizes of Ag-NWs synthesized by the self-seeding method with various molar ratios of NaCl and KBr as a control agents.	30
Table 4.	The morphologies of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method at different AgNO ₃ dropping rate.	37
Table 5.	The morphology difference of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method with different PVP/AgNO ₃ molar ratios.	40
Table 6.	The morphologies of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method with PVPs of different molecular weights and different PVP/AgNO ₃ molar ratios.	42
Table 7.	The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting films on PET substrate.	46
Table 8.	The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting films prepared with different washing times of Ag-NW	46
Table 9.	The optical an electrical characteristics of Ag-NW conducting films prepared with different aspect ratios.	47
Table 10.	The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting films prepared with different dispersion conditions of Ag-NW.	48

List of Figures

Figure 1.	FE-SEM images of Ag-NW synthesized by the self-seeding method with NaCl as a control agents. (Magnification : (a)1,000, (b)80,000)	17
Figure 2.	XRD pattern of Ag-NW synthesized with NaCl as a control agent by the self-seeding method.	18
Figure 3.	The optical microscopic images of the films on PET substrate prepared with (a) an initial reaction product Ag-NW solution, (b) a supernatant solution after 5times washing and (c) Ag-NW solution after 10times washing.	18
Figure 4.	UV-Vis absorption spectra of (a) Ag-NW product solution synthesized by a self-seeding method and (b) the supernatant after washing 5times.	20
Figure 5.	HR-TEM images the edges of Ag-NW synthesized by a self-seeding method.	20
Figure 6.	The thermogravimetric curves of Ag-NWs synthesized by a self-seeding method.	21
Figure 7.	UV-Vis absorption spectra of the reaction products in ethanol by the self-seeding with (a) NaCl and (b) AgCl as control agents and (c) without control agent.	22
Figure 8.	FE-SEM images of the synthesized Ag-NWs using (a) KCl, (b) NaCl and (c) CuCl ₂ as control agents by self-seeding method. (Inset image is 80,000 magnification.)	24

Figure 9.	FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the self-seeding method with NaCl as a control agent at various temperatures : (a)140°C, (b)150°C, (c)160°C, (d)170°C.	26
Figure 10.	UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH by the self-seeding method with NaCl and KBr as control agents.	29
Figure 11.	FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the self-seeding method with various molar ratios of NaCl and KBr as control agents : (a) NaCl only, (b) KBr/NaCl = 1.2, (c) KBr/NaCl = 2.3.	30
Figure 12.	UV-Vis absorption spectra of the reaction product in EtOH according to reaction time by the self-seeding method with NaCl only as a control agent.	31
Figure 13.	UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH by the self-seeding method with NaCl and KBr as control agents (KBr : NaCl = 2.3 : 1).	32
Figure 14.	FE-SEM images of Ag-NW synthesized by the pre-seeding method with AgCl as a seed precursor and KBr as a control agent. (Left : 5,000 magnification, Right : 80,000 magnification)	34
Figure 15.	XRD patterns of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding and self-seeding methods.	34

- Figure 16. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH prepared by (a) pre-seeding method with AgCl and KBr as seed precursor and control agent, respectively and (b) self-seeding method with NaCl as a control agent. 35
- Figure 17. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method at the different AgNO₃ dropping rates : (a)0.048 ml/sec, (b)0.017 ml/sec and (c)0.008 ml/sec. 36
- Figure 18. FE-SEM images of Ag-NW with synthesized by pre-seeding method at the different amounts of KBr : (a)No KBr, (b)0.12 molar ratio of KBr/AgCl and (c) 0.18 molar ratio of KBr/AgCl. 38
- Figure 19. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method with PVP/AgNO₃ molar ratios : (a)0.5, (b)1.5, (c)4.5, (d)7, (e)10. (the dropping rate of AgNO₃ is 0.048 ml/sec) 39
- Figure 20. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by pre-seeding method with PVPs of different molecular weights and different PVP/AgNO₃ molar ratios : (a) PVP MW 55,000, PVP/AgNO₃ = 0.5, (b) PVP MW 800,000, PVP/AgNO₃ = 0.5, (c) PVP MW 55,000, PVP/AgNO₃ = 1.5 and (d) PVP MW 800,000 PVP/AgNO₃ = 1.5. 41
- Figure 21. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH prepared by the pre-seeding method with PVPs of different molecular weights and 1.5 molar ratio of PVP/AgNO₃. 43

- Figure 22. FE-SEM images of Ag-NW conducting films on PET prepared by bar coating with different numbers of Meyer bar. 44
- Figure 23. UV-Vis-NIR transmission spectra of Ag-NW films on PET coated with different numbers of Meyer bar. 45
(a) X axis is 200~2500 nm, (b) X axis is 300~500 nm.
- Figure 24. FE-SEM images of Ag-NW conducting film prepared with different dispersion conditions of Ag-NW. 48



The Optimization of Synthesis of Silver Nanowire by the Polyol Methods and Its Application to Transparent Conducting Film

Lee Ho Jun

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Silver nanowire (Ag-NW) film meets the requirements of transparent conducting electrodes for many applications and can be an immediate ITO replacement for touch panel electrodes. In order to fabricate high-quality Ag-NW transparent conducting films, the morphology of Ag-NW that has thin thickness (< 100 nm) and long length (>10 μm) is critical. One of the most promising methods to synthesize Ag-NW is a so-called polyol method where polyvinylpyrrolidone (PVP) and ethylene glycol are used as a template for one-dimensional growing and a reducing agent of silver precursor, respectively. In this thesis we have investigated the critical factors for synthesizing thinner and longer Ag-NW in two different types of polyol methods, self-seeding and pre-seeding methods. The effects of the various control agents such as NaCl, KCl, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and KBr and the final synthetic temperature were investigated in the self-seeding method where Ag-NW grew from Ag-precursor itself as the reaction temperature increased. In the Pre-seeding method where Ag nanoparticle was first synthesized at a constant temperature and served as a seed for growing Ag-NW the effects of the mixing rate of Ag-precursor, molecular weight of PVP and the ratio of PVP vs Ag precursor were investigated. The most desirable Ag-NW was reproducibly obtained from the self-seeding method where both NaCl and KBr were used as control agents. The morphology of the synthesized Ag-NW is of about 40-50 nm in thickness and 15-20 μm in length.

Utilizing the optimized Ag-NW and a polymer binder Ag-NW transparent conducting films were prepared on the flexible substrate of polyethylene terephthalate and its optical and electrical properties were characterized. The prepared Ag-NW film showed 85-90% of visible light transmittance, 2.5-4% of haze and 35-110 Ω/sq of sheet resistance depending on the thickness of the film.

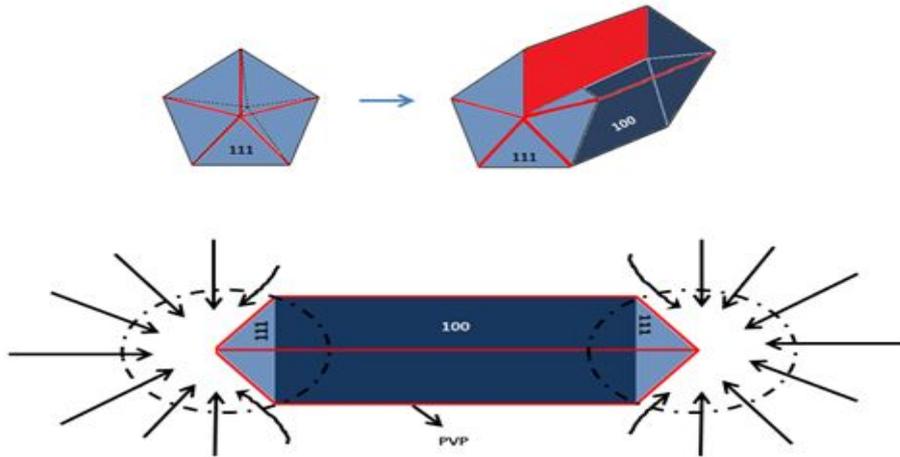
I. Introduction

투명전극을 소재로 한 투명전극필름은 LCD (liquid crystal display), 터치스크린, 태양전지, flexible 디스플레이 등에 널리 적용되고 있다.^{1,2} 우수한 전기전도성과 광학특성으로 인해 투명전극소재로서 가장 각광받았던 ITO (Indium tin oxide)가 있으나 소재의 높은 가격과 Indium의 고갈 문제, 차기 디스플레이 시장을 점유할 flexible 디스플레이 디바이스의 적용에 있어 전극 층의 구부러짐에 의해 코팅 층이 깨어지는 등의 문제가 있다. 또한 ITO의 증착 공정에 있어 높은 온도를 요구하기 때문에 플라스틱 기판인 필름의 내구성에 영향을 줄 수가 있다.³ 이에 대한 대안으로써 많은 연구자들이 여러 분야의 소재를 도입하기 위해 노력을 기울이고 있으며 대표적인 물질로 CNT (carbon nano tube)^{2,4-7}, Graphene⁷⁻¹⁰, 나노 수준 크기의 금속이나 금속 와이어¹¹⁻¹³ 등이 소개되어지고 있다.

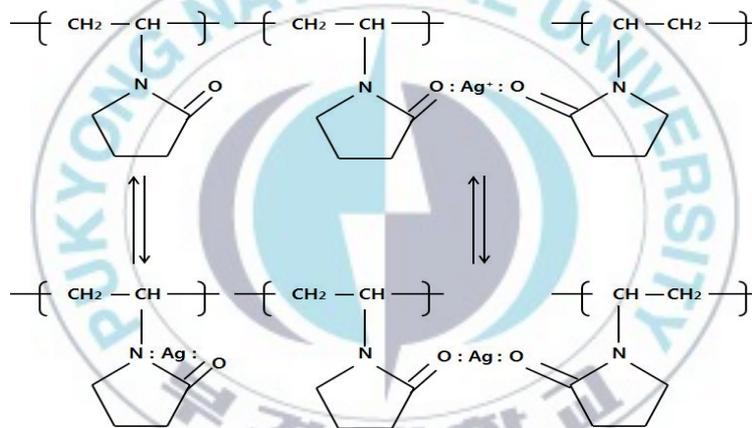
투명전극 소재 중 CNT의 경우 반도체와 부도체의 성질을 동시에 띠고 있기 때문에 CNT 네트워크상에서 상호간 접합부분에서의 저항이 커지며, 전극 제조 시 가시광 투과율 80~90%에서 200~1000 Ω/\square 의 면저항이 발생하게 되며 이는 LCD, 터치스크린 등의 전압 인가 장치 투명전극으로써의 특성에 부합하지 못한다.¹⁴⁻¹⁵ Graphene은 가시광 투과율 80%에서 300 Ω/\square 의 면저항을 가짐으로 우수한 광특성 대비 전기전도성을 보이나, ITO의 특성에는 미치지 못하는 수준이며 양산화를 하기에는 미진한 수준의 상태이다. Metal nanowire가 될 수 있는 소재로 Cu, Ag, Au등의 여러 소재가 있으며, 이 중 Ag는 산화력이 Cu에 비해 안정적이며 Au보다 가격이 저렴하여 많은 연구자들에 의해 개발되어지고 있다. Silver nanowire (Ag-NW)를 이용한 mesh 형태의 투명전극필름은 다른 투명전극물질과는 달리 가시광 전 영역에서 80%의 투과율을 보이며 면저항 10 Ω/\square 의 특성을 나타내었으며¹⁶, 우수한 필름의 유연성 및 낮은 온도에서 Ag-NW를 필름 상에 코팅 하는 것이 가능한 사례가 나와 있다.¹⁷

Ag-NW는 적어도 aspect ratio (Ag-NW의 가로 세로비)가 100이상이 되는 것으로 명명하고 있으며, 소재의 본 성질은 Ag-NW의 두께 및 길이

에 의해 좌우된다. 이를 제조하는 통상적인 방법으로는 silver precursor, Ag^+ 를 환원시키기 위한 환원용매, 초기 silver particle 형태에서 Ag-NW의 형태로 성장을 유도하는 capping agent (template) 세 가지가 기본적으로 요구되어진다. 초기에는 “hard-template”로 통용되는 전기화학적 증착법으로 CNT¹⁸, porous polycarbonate¹⁹, alumina membranes²⁰, mesoporous silica²¹등을 이용하여 비등방성 성장을 유도한 Ag-NW를 제조하였고, “soft-template”로 통용되는 DNA chain²², rod-like micelles²³, peptidnanotubes²⁴, hexagonalliquid-crystallinephase²⁵등을 이용한 경우도 있다. 하지만 이러한 방법은 template가 성장된 Ag-NW의 전도성에 영향을 주기 때문에 template를 제거하기 위한 세척이 필요하며 세척과정이 수월하지 못하다. 이를 피하기 위하여 template를 쓰지 않는 방법으로는 환원제를 이용한 방법으로 gelatin protein²⁶, 기능성 고분자²⁷ 및 환원제와 capping agent의 역할을 동시에 하는 citrate²⁸를 적용한 사례도 보고된 바 있다. 하지만 위에서 언급한 방법들은 투명전극으로 적용하기에 높은 효율의 aspect ratio가 얻어지지 않았고, 수율 또한 높지 않았다. 결국 template를 통한 Ag-NW의 성장은 불가피하며 기존에 소개되었던 여러 template법 중 Xia²⁹는 poly-vinyl pyrrolidone(PVP)를 template로 적용함과 동시에 최초 Fievet³⁰에 의해서 시작된 polyol을 환원용매로 사용하여 마이크로 이하의 크기의 금속 입자들을 성공적으로 합성한 polyol법을 도입하여 단결정 형태의 은 나노입자를 균일한 크기와 형태로 합성하였다. 환원용매로 사용되는 polyol 중 Xia³¹는 ethylene glycol과 AgNO_3 를 사용하여 높은 aspect ratio를 갖는 Ag-NW를 160°C에서 합성하였다. 이러한 방법으로 합성한 Ag-NW는 기존의 타 template와 환원제를 사용한 방법보다 이상적인 형태와 수율을 보여주었다. Polyol법을 통하여 환원된 Ag Nanoparticle들은 spherical, cubic, octahedral, decahedral등의 여러 가지 형태의 결정으로 생성 되어질 수가 있고 이들 중 decahedral 형태의 MTP(multiple-twinned particle) 결정만이 Ag-NW로 성장을 유도할 수 있으며 이를 seed라고 명명하고 있다. Scheme 1과 scheme 2에서는 Xia³³, Fievet³⁴등이 언급하는 polyol법을 이용하여 나노크기의 decahedral 형태의 MTP seed에서부터 {100}면은 PVP와의 O-Ag 결합으로 인해 PVP가 자리 잡게 되는 반면 {111} 결정면을 따라 Ag^+ 의 환원에 의해 Ag-NW형태로 성장하게 되는 것을 보여주고 있다.



Scheme 1. Schematic illustration of the mechanism proposed to account for the growth of Ag-NW with pentagonal cross sections³⁵



Scheme 2. Possible coordination and reaction process for PVP and Ag^+ ion³⁶

Xia 등은 XRD 분석을 통하여 성장된 Ag-NW의 diffraction pattern이 FCC(face centered cubic)구조를 가지는 Ag decahedron 결정의 것과 같음을 통하여 {111}면의 방향으로만 성장을 하였다는 것을 증명하였고 Ag-NW의 형태와 aspect ratio는 PVP와 AgNO_3 의 몰비의 차이에 따라 크게 영향을 받으며 적절한 몰비는 6 : 1이라고 언급하고 있다.³¹ Tsuji³⁷ 등은 AgNO_3 와 PVP가 ethylene glycol에 혼합되어있는 용액을 고온으로 반

응시켜 Ag-NW를 제조하였으며 이들의 연구에서는 seed가 생성됨과 동시에 ethylene glycol에 의하여 환원된 Ag가 seed에 흡착하여 Ag-NW가 생성되었으며 이 방법을 “self-seeding법” 이라고 언급하고 있다. Xia²⁹ 등의 연구에서는 polyol법에서 Cl⁻이온의 첨가로 인하여 decahedron seed의 생성을 촉진 시킬 수 있음을 밝히고, seed의 생성을 촉진 시킬 수 있는 control agent의 역할과 seed precursor 역할을 동시에 하는 PtCl₂이 첨가된 160°C의 ethylene glycol 용액에 PVP와 AgNO₃가 각각 용해된 ethylene glycol을 첨가함으로써 Ag-NW의 aspect ratio를 향상시킬 수 있었다. 이 방법은 앞서 언급된 Xia 등의 방법³¹과는 다르게 반응식 (1),(2)를 통하여 우선적으로 Pt seed를 생성시킨 뒤 환원된 Ag를 흡착시키는 “pre-seeding법” 을 통하여 Ag-NW를 합성하였다. AgNO₃로부터의 Ag⁺이온이 ethylene glycol의 탈수반응에 의해 생성된 acetaldehyde에 의해 환원되어 반응식 (2)에서 생성된 seed에 흡착되게 되는 반응식 (3)³⁴에서 보여주고 있다.

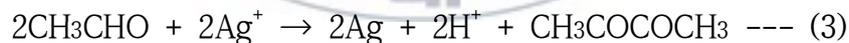
< ethylene glycol의 탈수반응 >



< decahedral 형태의 seed 형성 >



< ethylene glycol에 의한 AgNO₃의 환원 >



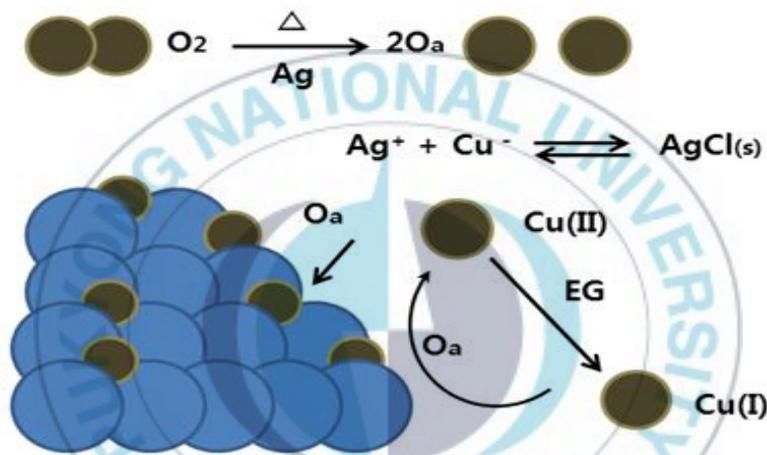
생성된 seed Pt결정은 face centered cubic의 형태를 갖기 때문에 Ag의 흡착이 이루어질 수 있다. 또한 이 연구를 바탕으로 Xia는 PtCl₂을 사용하는 Ag-NW 합성법에서 PVP와 AgNO₃의 dropping 조건에 따라 생성되는 Ag-NW의 수율과 형태가 달라지는 결과를 보여주었고³³ 이는 같은 합성 방법에서도 시료의 투입상태에 따라 결과가 상이해 질 수 있다는 것을 말해주고 있다. 이 연구에서는 AgNO₃가 ethylene glycol에 의하여 환원이 될 때, 두 가지 크기 균의 은 입자가 형성이 되게 되며, 용액 안에서 균일한 결정핵 생성이 일어나는 경우에는 5 nm이하의 은

입자를 형성하는 반면, 불균일한 결정핵 생성하는 경우에는 20~30 nm의 은 입자가 형성이 된다고 보고 하였다. 이 때 생성된 20~30 nm의 은입자 {100}면에는 PVP가 흡착이 되어 더 큰 형태로의 은 입자로 성장하지 않게 되며, 일정온도 이상에서 5 nm이하의 은 입자는 Ostwald ripening 현상에 의해 용액으로 재용해되어 Ag^+ 가 다시 ethylene glycol에 의하여 환원이 되어 1차원적인 형태로의 성장이 가능하게 된다고 한다. Decahedral MTP로 생성되지 못한 입자들의 경우 결정면의 {111} 격자면으로 선택적인 성장을 하지 못하는 경우에는 다른 형태의 성장이 이루어지게 되고 그 예는 cubic, bipyramid, triangular, plane등의 여러 형태가 있다.

Cl^- 이온에 의한 MTP 형태의 decahedral seed의 생성에 있어 Goia³⁸는 미량의 Cl^- 이온이 첨가되어 정전기적 안정화가 일어나 비등방성 성장을 유도할 수 있는 decahedral 형태의 twinned 형태의 Ag seed가 반응 초기에 생성되어진다고 언급하고 있다. Xia³²의 연구에서는 AgNO_3 와 PVP, ethylene glycol에 의한 polyol법에서 극미량의 NaCl을 첨가하는 반응을 통하여 초기에 생성된 single crystal, twined, multiply twinned structure 형태를 가지고 있으며 이 중 decahedral 형태의 MTP가 낮은 구조적 에너지를 가지고 있기 때문에 산소에 의해 재용해 된다고 보고하고 있고 이를 “oxidative etching” 이라고 말하고 있다. 산소는 decahedron 결정을 재용해하기 때문에 Ag-NW의 성장을 저해시키며, 이 경우 합성 시에 산소를 제거함으로써 Ag-NW가 생성되는 결과를 보였다. 이 후의 Korte³⁹의 연구에서는 Cl^- 이 첨가되어 우선 생성되어지는 AgCl의 K_{sp} 와 Ag^+ 가 환원되어지는 속도와 연관지어 Ag-NW의 생성 메커니즘을 언급하고 있다.

Pre-seeding법을 기반으로 하여 CuCl_2 , CuCl ³⁹등의 극미량의 control agent를 첨가하여 환원되어진 Cu 결정이 산소와 반응을 하며 Ag-NP 표면에 흡착되어있던 산소를 빼앗아가며 Ag-NW를 수월하게 생성시킨 사례가 있다. Decahedral 형태의 MTP의 “oxidative etching”의 영향을 줄이기 위해서 Wiley³²등의 연구에서는 argon 분위기에서 Ag-NW를 합성하였는데, 산소가 존재할 때 초기에 생성된 twinned 형태의 은입자

(Ag-NP)가 산소로 인하여 재용해되며 이 때 Ag-NP가 이온화됨으로써 등방성 성장을 유도한다고 언급하고 있다. Scheme 3에서와 같이 Ag결정에 흡착된 산소는 첨가된 CuCl₂가 환원되어 생성된 Cu(I)가 흡착된 산소를 제거하며 산화된 Cu(II)는 ethylene glycol에 의해서 다시 Cu(I)로 환원되면서 계속해서 산소를 Ag seed로부터의 비등방성 성장이 더욱 촉진되는 것으로 보고 하고 있다. 이 때 완전히 환원된 Cu 결정이 생성될 수 있으나 face centered cubic 구조가 아니므로 직접적인 Ag-NW의 성장에 관여하지 않는다. 또한 NaCl만을 첨가하였을 때에는 Ag-NW 생성되지 않았으나 CuCl₂를 NaCl과 혼합하여 첨가함으로써 Ag-NW의 생성이 촉진되는 결과를 보였다.³⁹

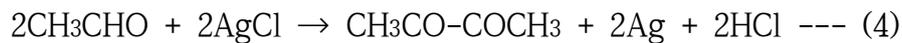


Scheme 3. Schematic illustration depicting the role of Cu-containing salts in the polyol synthesis of Ag-NW³⁹

하지만 self-seeding법을 적용한 Tsuji³⁷의 연구에서는 NaCl만을 첨가하여 합성한 방법으로 Cu의 존재 없이도 수월하게 Ag-NW가 생성될 수 있었고, 더불어 산소를 bubbling하여 Ag-NW의 aspect ratio와 수율을 향상시킨 것으로 보아 self-seeding법과 pre-seeding법에서의 산소의 역할은 상이한 것으로 판단된다.

Hu⁴⁰의 연구에서는 pre-seeding법을 적용하여 AgCl을 첨가하여 반응식 (4)의 과정을 통해 seed가 생성된 후 Ag-NW가 생성될 수 있음을 보였다.

< decahedral 형태의 seed 형성 >



Zhu⁴¹의 연구에서는 150°C의 ethylene glycol에 control agent의 첨가 없이 PVP와 AgNO₃가 용해된 ethylene glycol 용액만을 각각 dropping 하여 self-seeding법을 통하여 Ag-NW를 합성하였고 이 때 PVP의 분자량 변화에 따른 Ag-NW의 형태 변화 및 수율이 향상 될 수 있다는 연구결과를 보였다.

그 동안의 보고된 polyol법에 의한 Ag-NW의 합성들은 조절인자에 따라 변화가 크고 재현하기가 어려운 점이 있었으므로, 본 연구에서는 polyol법 중 self-seeding법과 pre-seeding법에서 가장 중요한 control factor를 찾아 재현성 있고 aspect ratio가 큰 Ag-NW를 합성하기 위하여 비교연구 하였다. 그리고 합성된 Ag-NW로 터치패널 용으로 적용이 가능한 투명필름전극 제조를 위해 Ag-NW의 aspect ratio를 기존 연구결과 보다 더욱 향상시켜 이를 이용한 투명전극을 제조하였고, 제조된 투명전극의 광학적 전기적 특성을 평가하였다.

II. Experimental

1. 시약 및 재료

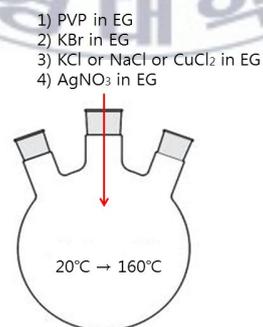
실험에 사용한 deionized water는 영린기기의 water purification system을 이용하여 저항 값이 18.2 MΩ인 것을 사용했다. 분자량이 55,000인 PVP K-30(99.8%)과 분자량이 800,000인 PVP K-90(99.8%) Sigma-Aldrich에서 구입한 것을 사용했다. AgNO₃(99.8%)는 대성금속주식회사 제품을 사용했고. KCl(99.5%), CuCl₂ · 2H₂O(97.0%), NaCl(99.5%), AgCl(99.5%), ethylene glycol(99.5%)은 Junsei사의 시약을 사용했다. Acetone(99.98%)과 ethanol(94.00%)은 SK chemical의 것을 사용했다. 실험에 사용한 모든 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않고 구입한 상태 그대로 사용했다. polyethylene terephthalate 필름은 양면 아크릴 표면처리가 되어있는 Toray사의 188μm 두께 (Haze : 1.6)의 것을 사용했다.

2. Ag-NW의 합성 및 정제

2.1. Self-seeding 합성법

Tsuji³⁷가 언급한 논문에서의 합성방법을 바탕으로 Ag-NW를 제조하였으며 본 논문에서는 반응 scale을 4배 증량한 상태에서 합성을 시행하였다. 또한 합성에 사용된 시료의 농도를 제외한 조건들은 Tsuji의 논문과 다르게 조절되었다. 0.93 M AgNO₃의 ethylene glycol (EG) 용액을 빛에 의한 환원이 일어나지 않게 금속 foil로 싸 30 ml 바이얼 안에서 상온에서 마그네틱 바로 500 rpm의 속도로 교반하여 제조하였고, 0.01 M NaCl의 ethylene glycol용액을 상온에서 제조 하였다. PVP K-30 4.652 g을 ethylene glycol에 1일 동안 마그네틱 바를 이용해 700rpm의 속도로 교반하여 상온에서 용해시켜 100 ml 용액으로 만들었다. Scheme 4에서와 같이 합성을 위해 PVP K-30용액 73.6ml를 500ml의 round-bottom 플라스크에 마이크로 피펫을 이용해 넣고 2.4ml의 NaCl 용액을 마이크로 피펫을 이용해 첨가한 뒤 상온에서 10분 동안 500 rpm으로 마그네틱 교반을 시행하였다. 그 후 반응 플라스크를 sand-bath에 거치시킨 후 열손실이

일어나지 않도록 sand-bath를 천으로 덮었다. 그 후 교반이 유지되고 있는 상태에서 AgNO_3 용액 4ml를 마이크로 피펫을 이용하여 첨가한 뒤 용액이 균일하게 혼합될 수 있도록 1분 동안 교반 한 후 160°C 까지 교반 속도를 500 rpm으로 유지하면서 $6.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켰다. 반응기에 reflex 관을 연결하여 용매의 손실을 최소화 하였으며 반응 동안에 별도의 빛 차단은 하지 않았다. 용액의 색상은 승온됨에 따라 무색에서 연노랑색, 적갈색으로 바뀐 뒤 최종 갈색으로 바뀌었다. 반응조건에 따라 용액의 최종 색상은 갈색에서 미세한 차이를 보였다. 반응시간은 반응물의 색상이 변한 시간을 포함하고 반응이 완료된 뒤 색상이 변하지 않는 시간을 포함하여 총 1시간이 소요되었으며, 반응이 끝난 후 500 rpm의 속도로 마그네틱 교반을 시행하며 상온까지 생성물을 냉각시켰다. KBr의 농도에 의한 Ag-NW의 변화 확인을 위해 0.007 M KBr의 ethylene glycol용액을 제조하여 0ml, 4ml, 8ml, 12ml씩 각각 첨가하였다. Control agent의 종류에 따른 Ag-NW의 변화를 확인하기 위하여 0.01 M KCl, 0.01 M NaCl, 0.005 M $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 ethylene glycol을 제조하여 2.4ml씩 첨가하여 합성하였다. AgCl은 0.01 M의 NaCl의 2.4 ml ethylene glycol용액이 가지는 Cl^- 몰농도와 동일하게 첨가되도록 AgCl 입자를 분쇄하여 첨가하였다. 반응 온도에 따른 Ag-NW의 변화를 확인하기 위하여 $6.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 140, 150, 160, 170°C 까지 heating mantle 온도를 설정하여 승온이 되도록 하였다.

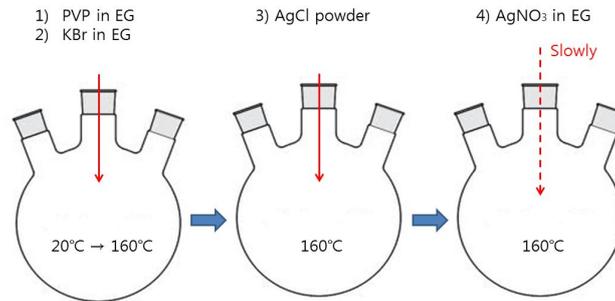


Scheme 4. Illustration of self-seeding method with NaCl

2.2. Pre-seeding 합성법

앞에서 언급한 self-seeding 합성법과는 다른 방법으로 온도가 고온으로 유지된 상태에서 precursor인 AgNO_3 를 dropping하여 Ag-NW를 제조하였다. 이 방법은 Hu⁴⁰의 논문에서 언급한 방법을 바탕으로 합성 scale을 10배 증량한 상태에서 시행하였다. 먼저 상온에서 0.77M AgNO_3 의 10 ml ethylene glycol 용액을 빛을 차단한 상태에서 500rpm의 속도로 마그네틱 교반을 시행하여 제조하였고, PVP K-30 3.4%의 ethylene glycol 용액을 1일 동안 마그네틱 바로 700 rpm의 속도로 교반하여 PVP K-30을 상온에서 용해시켜 500 ml 용액으로 만들었다. AgCl 분말을 막대사발로 분쇄하여 고운 입자의 형태로 준비하며 빛에 노출 시키지 않은 상태에서 보관하였다. Scheme 5에서와 같이 먼저 500 ml round-bottom 플라스크에 0.04 M KBr 의 ethylene glycol 용액 10 ml과 PVP K-30 용액을 190 ml을 투입한 뒤 160°C까지 oil bath에서 교반 붓을 이용해 교반 속도를 100rpm으로 하여 승온시킨다. 160°C에서 AgCl 0.5 g 가한 후 15분 동안 교반을 시킨다. 그 후 peristaltic pump를 이용해 0.048 ml/s의 속도로 0.77M AgNO_3 용액 10 ml를 반응기 안에 dropping하여 첨가하였다. 용액의 색상은 AgNO_3 가 투입되기 전까지는 연노랑색을 띄다가 AgNO_3 가 dropping 되면서 현탁해지며 dropping이 완료된 후에 시간경과에 따라 연노랑색, 적갈색으로 바뀐 뒤 최종 황갈색으로 바뀌었다. 반응이 진행되는 동안 별도 공기는 차단하지 않았고 용액의 색상이 바뀌지 않는 시점까지를 포함하여 1시간동안 반응을 시행하였다. 생성물을 상온에서 마그네틱 바로 교반을 하며 냉각시켰다. KBr 의 농도별 Ag-NW의 변화를 확인하기 위하여 0, 0.04, 0.08 M의 KBr ethylene glycol 용액 10ml를 각각 첨가하여 합성을 시행하였다. AgNO_3 dropping 속도에 의한 Ag-NW의 변화를 확인하기 위하여 peristaltic pump를 이용하여 0.007 M AgNO_3 ethylene glycol 용액을 각각 0.048, 0.017, 0.008 ml/s의 속도로 첨가 하여 합성을 시행하였다. PVP의 분자량에 의한 Ag-NW의 차이를 확인하기 위하여 분자량이 55,000인 PVP K-30 3.4 wt%, 분자량이 800,000인 PVP K-90 3.4%의 ethylene glycol 용액을 190ml 씩 각각 첨가하여 반응시켰다. PVP/ AgNO_3 의 몰비에 의한 Ag-NW의 변화를 확인하기 위하여 0.37, 1.11, 3.4, 5.14, 7.08 wt%

PVP K-30의 ethylene glycol용액을 제조하여 각각 합성을 시행하였다.



Scheme 5. Illustration of the pre-seeding method with AgCl.

2.3. Ag-NW 정제

합성이 끝난 반응물 30 ml에 150 ml의 acetone을 첨가하여 Ag-NW를 침전시켰고 피펫을 이용하여 상층액을 분리해낸 뒤 deionized water 30 ml를 첨가하여 Ag-NW를 재분산시켜 마그네틱 바로 30분 동안 교반을 시행하였고 다시 acetone을 150ml 첨가해 침전된 Ag-NW들을 분리하였다. 이러한 과정을 10차례 반복 후 acetone과 물을 피펫으로 최대한 제거한 상태에서 ethanol에 분산 시켜 Ag-NW 0.5 wt%의 최종 분산액을 제조하였다. Ag-NW 분산액을 제조한 뒤 뭉쳐있는 Ag-NW의 다발이 잘 분리되도록 10 wt%의 PVP K-30의 ethanol용액을 만들어 Ag-NW 중량 대비 0.5%의 PVP K-30이 첨가될 수 있도록 PVP K-30 분산액을 첨가하여 500 rpm의 속도로 마그네틱 교반을 1시간 시행하였다.

3. Ag-NW 투명필름전극의 제조

0.5 wt%의 Ag-NW ethanol 분산액 10 ml에 PET film상에 Ag-NW를 지지시키기 위하여 PUD(poly urethane dispersant) 바인더 T&L사의 CRP-2600을 0.42 ml 첨가 시켜 Meyer바를 이용하여 상온에서 직접 손으

로 PET film에 코팅한 뒤 150°C에서 3분 동안 건조시켰다.

합성된 Ag-NW를 acetone과 deionized water를 이용한 10회의 정제 및 세척을 통해 Ag-NP를 분리해내고 Ag-NW 표면에 흡착되어 있는 PVP의 두께를 1-2nm까지 제거한 다음, ethanol에 분산시킨 후 바인더로 PUD (poly urethane dispersion)을 사용해 PET (PET haze:1.6)상에 10cmX10cm의 면적크기로 Meyer 바로 코팅을 하여 4 probe 면저항 측정기를 이용해 임의로 10곳을 측정하여 평균치를 내어 측정하였고 전광선 투과율 대비 haze를 UV-Vis spectrometer를 이용하여 측정하였다. Haze의 값은 UV-Vis spectrometer의 lamp에서 나온 빛이 sample을 투과하여 적분구로 입사되고 이 빛들은 적분구에서 반사하여, 수광소자에 집광하게 된다. 수광소자에 의하여 집광된 빛은 계측부에 전달되어 원하는 측정 데이터가 display에 출력되게 되며, 이에 대한 계산 값을 한 쪽 면은 back plate에 의해 반사되게 되고 다른 한 쪽 면은 빛의 통과에 의하여 평행광과 투과광을 분리할 수 있는 회전모터에 의해 아래 (5),(6)식을 통하여 측정값을 얻을 수 있게 된다.

$$Haze(\%) = \frac{T_{diffuse\ transmission}}{T_{total\ transmission}} \times 100 \quad (5)$$

$$T_{total\ transmission} = T_{parallel\ transmission} + T_{diffuse\ transmission} \quad (6)$$

4. 실험장치 및 측정기기

Ag-NW를 이용한 투명전극필름의 전광선 투과율 대비 haze를 측정하기 위하여 Jasco사의 UV-Vis spectrometer V670 모델을 이용하여 60 mm 적분구를 사용해 380 nm에서 780 nm의 사이의 영역을 측정하였다. Ag-NW가 코팅된 필름의 가시광 투과율은 film holder를 이용하여 200

nm에서 2500 nm까지 측정하였다. 마이크로 피펫으로 추출한 0.1 ml의 Ag-NW 합성물을 10 ml의 ethanol과 혼합하였고 sample holder에 두께 10 mm의 quartz cell 안에 ethanol로 baseline을 측정한 뒤 Ag-NW 희석액의 흡수율을 300 nm에서 800 nm 영역까지 측정하였다. Ag-NW의 두께와 길이 측정을 위해 field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) 측정 시 고분자의 영향으로 고배율의 focusing에서 image가 손상되는 것을 방지하기 위해 PET 필름 상에 Ag-NW를 10회 세척 후 PUD 바인더를 첨가하지 않고 ethanol만으로 분산시켜 Meyer바로 코팅하여 이미지를 측정하였다. 초기 생성물의 경우 다량의 ethylene glycol과 PVP가 생성물 내에서 존재하고 있기 때문에 생성물을 15000 rpm의 속도로 원심분리를 하였고, 상층액을 마이크로 피펫으로 제거한 뒤, ethanol로 분산시켜 film상에 코팅하였다. 바인더와 다량의 고분자가 첨가된 Ag-NW 분산액으로 코팅한 PET 시편은 3,000배율 이하의 저배율로만 측정하였다. 또한 FE-SEM은 Hitachi사의 S-4800 모델과 FEI사의 Nano230 모델을 사용하였고, SEM은 Hitachi사의 S-2400모델을 이용해 이미지를 얻었다. 간이적으로 PET film 상에 코팅된 Ag-NW를 확인하기 위해 K-MAC사의 ST4000-DLX 모델의 광학현미경을 사용했다. 세척 후의 Ag-NW의 표면에 붙어있는 PVP 함량을 확인하기 위한 과정으로 무게변화율로 PVP의 연소율을 확인하기 위하여 세척횟수에 따라 ethanol에 분산된 용액을 150°C에서 30분간 휘발시켜 고체화된 Ag-NW 파우더를 Perkin-Elmer(U.S.A)사의 TGA 7 모델을 이용하여 TGA를 25~800°C에서 측정하였다. Ag-NW에 표면에 붙어있는 PVP층의 두께 확인 및 Ag-NW, Ag-NP의 형태 관찰을 위하여 10 ml의 ethanol용액에 0.1 ml Ag-NW의 합성물을 희석하여 Jeol사의 JEM-2100모델의 M-TEM과 Jeol사의 JEM-2100F의 HR-TEM을 측정하였다. Grid는 carbon lacey grid와 copper grid를 사용하였다. XRD는 Philips사의 X'Pert-MPD System모델을 사용하였고 분말형태의 건조된 Ag-NW를 30°에서 85°의 회전각에서 측정하였다. 투명전극필름의 면저항을 측정하기 위하여 Dasol사의 S/N-4011-12 모델의 4 probe 면저항 측정기를 사용하였고, 측정 부위마다 편차가 있을 수 있기 때문에 10 cm X 10 cm의 시편 안에서 10번을 측정한 후 평균값을 내었다. 합성에 사용된 장비로 AgNO₃ 용액을 dropping하기 위해

Masterflex사의 7518-00모델의 Peristaltic pump를 사용하였고, silicon tube는 Masterflex사의 내경이 0.8 mm인 것을 구입해 사용했다. Heating mantle은 MTOPS사의 MS-DMS 634모델을 사용했고, 냉각기는 PMT사의 TLC10-3모델을 사용했다. 가시광 투과율 측정기는 3M사의 transmission meter를 사용했다. 원심분리기는 Hanil사의 Supra 22K의 모델을 사용하였다.



III. Results and discussion

1. Self-seeding법에 의한 Ag-NW의 합성

1.1. NaCl control agent로 합성된 Ag-NW의 특성

Self-seeding법은 AgNO_3 가 ethylene glycol에 의해 환원이 이루어질 때 동시에 Cl^- 이온을 포함하는 control agent에 의해 공급되는 Cl^- 이온의 영향으로 decahedral 형태의 seed가 함께 만들어지며 PVP와 Ag 결정의 {100} 결정면으로의 O-Ag 결합에 의해 {111} 면으로 비등방성 성장을 유도하여 Ag-NW로의 형태로 만들어지는 과정을 가지는 것으로 알려져 있다³¹. Tsuji³⁷등이 사용한 방법과 같이 우선 NaCl을 control agent로 하여 합성을 시도하여 반응온도를 180°C 까지 승온하였을 때, 합성이 진행되는 동안 반응물에서 응집이 발생하였고 반응이 끝날 때 까지 원활한 교반이 이루어지지 않았다. 응집된 생성물을 deionized water에 담귀 48시간동안 1000 rpm의 속도로 마그네틱 바를 이용하여 교반을 시행하였으나 응집물의 분산 상태가 양호하지 못하였다. 반응온도를 160°C 까지 승온 하였을 때에는 반응물의 응집이 일어나지 않고, 양호한 분산 상태를 가지는 Ag-NW 생성물을 얻을 수 있었다. Ag-NW 합성에 한하여 이러한 응집현상을 대한 원인을 다루고 있는 연구는 없는 것으로 알고 있으며, Tsuji의 실험과는 다르게 본 실험에서는 공기중에서 실험을 진행하였지만, Tsuji의 실험에서도 180°C 에서 공기중에서 합성이 시행된 것도 있어 보아 gas bubbling과 직접적인 관계는 없는 것으로 보인다. 160°C 반응온도에서 합성된 Ag-NW 생성물을 10회 세척 후 ethanol로 분산하여 대부분의 Ag 나노입자(Ag-NP)가 제거된 Ag-NW를 얻을 수 있었다. Ag-NW의 형태를 확인하기 위하여 10회 세척된 Ag-NW의 분산액에 바인더를 첨가하지 않은 상태에서 PET film에 코팅하여 FE-SEM을 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 대다수의 Ag-NW의 두께가 60~70 nm, 길이가 5~10 μm 인 것을 확인할 수 있었다. Tsuji 등의 연구에서는 198°C의 높은 온도와 air bubbling에 의하여 두께가 약 35 nm, 길이가 5~30 μm 이 되는 Ag-NW를 얻었고, 180°C 에서 air bubbling을 통해 두께가 30 nm, 길이가 0.15~0.55 μm 인 Ag-NW가 생성되었는데 이에 비해, 더 낮은 온도인 16

0°C 에서 air bubbling없이 더 효율적으로 Ag-NW를 생성할 수 있었다.

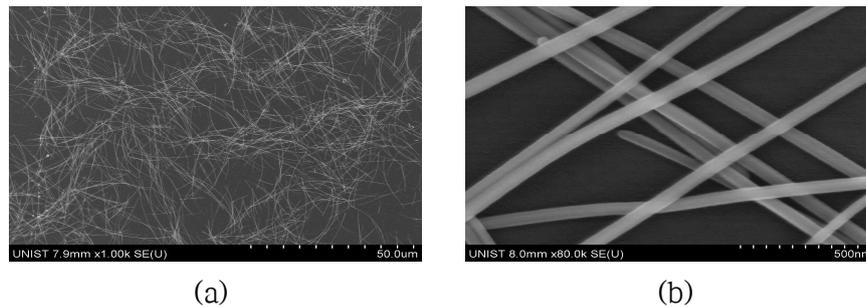


Figure 1. FE-SEM images of Ag-NW synthesized by a self-seeding method with NaCl as a control agent. (magnification : (a)1,000, (b)80,000.)

Figure 2는 Ag-NW ethanol 용액을 건조시켜 분말형태로 얻어 측정한 XRD pattern을 보여준다. (111), (200), (220), (311), (222)에서 diffraction peak이 나타났고 (111), (200), (220)의 lattice constant를 측정하였을 때 각각 4.08 Å, 4.09 Å, 4.07 Å로 Ag의 face centered cubic 구조와 동일한 4.08 Å의 lattice constant를 보여주고 있으며(JCPDS, File No. 04-0783), (111)면의 main peak와 높은 intensity를 확인하여 비등방성 성장으로 Ag-NW가 생성된 것을 확인할 수 있다. 이는 Xia³¹등이 self-seeding법으로 NaCl이 존재하지 않는 상태에서 PVP와 AgNO₃만으로 합성된 Ag-NW의 XRD 패턴에 비해 (111)/(200)의 peak의 비가 훨씬 더 크게 나타났다.

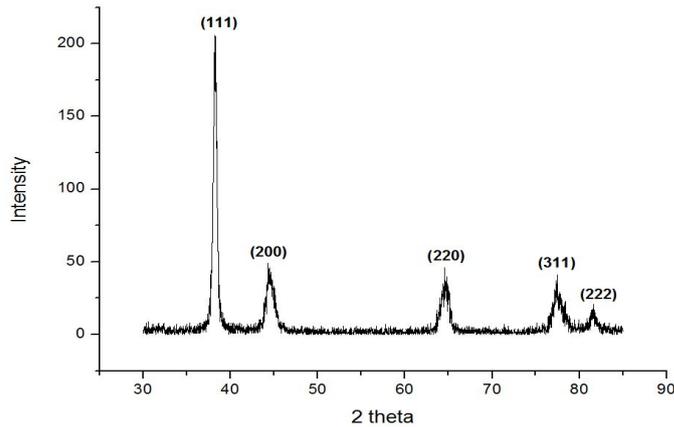


Figure 2. XRD pattern of Ag-NW synthesized with NaCl as a control agent by a self-seeding method.

Figure 3은 초기 생성물과 침전 후 상층액 그리고 10회 세척된 Ag-NW의 ethanol 분산액을 제조하여 PET film상에 PET film 포함 가시광 투과율이 89%로 동일하게 되도록 Meyer bar로 코팅한 후 150°C에서 30초간 건조시킨 시편을 광학현미경으로 측정한 이미지이다. 세척하지 않은 초기 생성물에서는 Ag-NW와 Ag-NP가 같이 존재하는 것을 볼 수 있고 상층액에는 주로 Ag-NP 많이 보이며 세척된 Ag-NW 용액에서는 거의 Ag-NP가 보이지 않는 것을 확인 할 수 있었다.

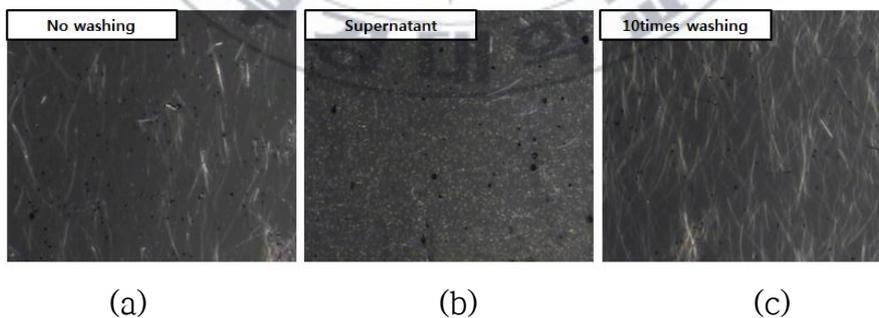


Figure 3. The optical microscopic images of the films on PET substrate prepared with (a) an initial reaction product Ag-NW solution (b) a supernatant solution after 5times washing and (c) Ag-NW solution after 10 times washing.

Ag-NW 용액의 흡수 spectrum은 plasmon resonance에 의한 것으로 longitudinal과 transverse 두가지로 나타난다. Xia³³등의 연구에 의하면 대다수의 Ag-NW가 합성되었을 때 350 nm와 380 nm영역에서 높은 흡수 intensity를 가지는 main peak가 나타나고 410 nm영역에서도 높은 intensity를 보이고 있다. 비록 Xia의 self-seeding법과는 다른 방법으로 제조된 Ag-NW의 경우이나, Tsuji³⁷등의 연구 결과에서는 air bubbling에 의한 self-seeding법으로 보다 더 순수한 Ag-NW를 제조할 수 있다고 언급하고 있으며 Ag-NW의 수율이 높은 경우 410 nm의 완만한 곡선이 보이지 않는 380 nm에서 높은 intensity를 갖는 흡광 스펙트럼을 얻을 수 있다고 언급하고 있다. 본 논문에서의 self-seeding법으로 합성된 Ag-NW의 흡광 스펙트럼을 확인하기 위해 반응생성물을 ethanol에 희석시켜 UV-Vis absorption spectrum을 측정하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이 세척이 되지 않은 Ag-NW의 합성액의 경우에 385 nm에서 주 peak이 보이고 shoulder를 350 nm에서 보이고 있다. 5회 washing한 것의 상층액의 spectrum을 측정하였을 때 410 nm 부근의 main peak를 가지는 완만한 형태의 spectrum을 보여주고 있다. Colloidal 형태의 Ag-NP의 경우 그 크기가 약 10 nm일 때 400 nm 영역에서 main peak를 가지며, 크기가 증가할수록 장파장 쪽으로 이동하는 것으로 보고 되고 있다³³. 광학현미경으로 Figure 3에서 보인 바와 같이 FE-SEM을 측정하였을 때 상층액의 대부분이 Ag-NP였다는 것을 확인하였다. Figure 3과 Figure 4에서 보는 바와 같이 상층액에 존재해 있는 Ag-NP는 다양한 크기를 가지고 있으며 410nm의 peak의 intensity가 큰 것으로 보아 50nm이하의 Ag-NP가 합성 시 상당량 생성되어 정제 시에 제거되는 것으로 생각 된다.⁴² 공기를 주입하지 않은 Tsuji³⁷등의 연구결과에서 보여준 spectrum을 비교하였을 때 410nm영역의 intensity가 높지 않은 것을 보아 더 순수한 Ag-NW의 결과물을 얻은 것으로 말할 수 있다.

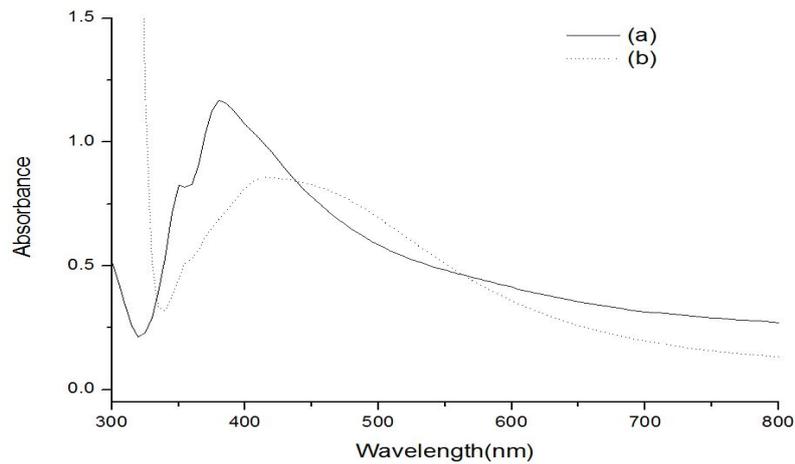


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of (a) Ag-NW product solution synthesized by a self-seeding method and (b) the supernatant after washings 5times.

Ag-NW를 5회 및 10회 세척한 후 HR-TEM 이미지를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Ag-NW의 표면에 남아있는 PVP층을 확인할 수 있으며 PVP층 세척을 통하여 두께가 감소하였음을 확인할 수 있다. 5회만 세척한 경우에 PVP의 두께가 5~6nm이나 10회 세척을 한 경우에는 두께는 1~2 nm수준으로 줄어든 것을 확인할 수가 있었다.

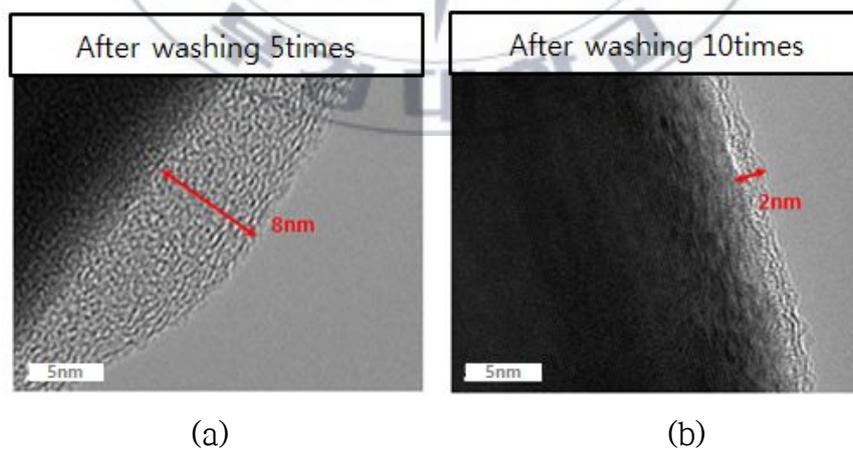


Figure 5. HR-TEM images the edges of Ag-NW synthesized by a self-seeding method.

1회 및 4회 세척된 Ag-NW 분말의 TGA data를 측정하였다. Figure 6에 서와 같이 세척 횟수에 따라 weight loss가 줄어드는 것을 확인할 수 있 으며, Mondragón⁴³의 연구에서 언급한 Ag-NW의 TGA 결과처럼 순수한 PVP 연소 구간인 400°C 영역에서 weight loss가 급격하게 증가하는 것을 확인하였다. 1회 세척한 Ag-NW보다 4회 세척하였을 때의 weight loss가 감소한 것을 보아 물에 의한 세척 과정에서 Ag-NW의 표면에 붙어있던 PVP층의 일부가 용해되어 두께가 감소했다는 것을 Figure 5의 결과와 함께 명확히 확인되었다.

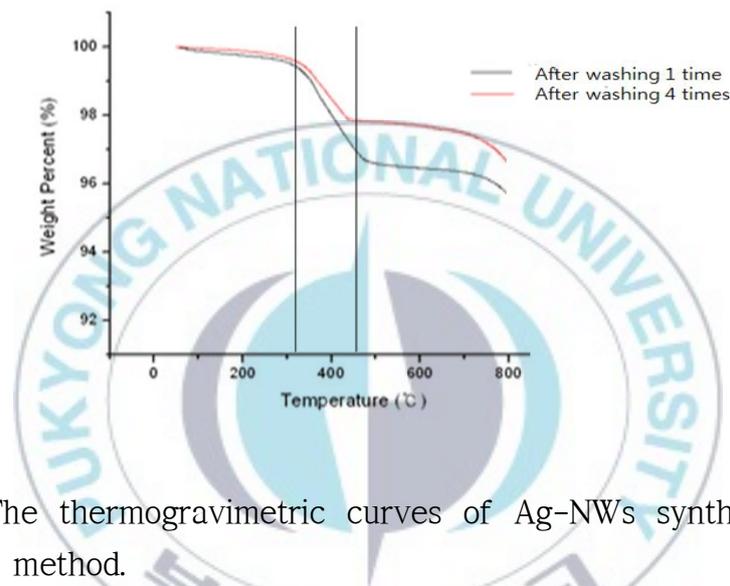


Figure 6. The thermogravimetric curves of Ag-NWs synthesized by a self-seeding method.

1.2. Control agent의 종류에 따른 합성된 Ag-NW의 특성 변화

Sun³⁵등의 연구에서는 MTP형태의 decahedral seed로부터 PVP의 흡착 으로 인해 Ag-NW의 비등방성 성장이 유도될 수 있다고 언급하고 있고, 이런 decahedral seed의 생성을 촉진시키기 위해서 Cl⁻이온이 중요한 역 할을 한다고 언급하고 있다. AgNO₃와 그리고 PVP를 모두 EG 용액에 혼 합하여 160°C에서 Ag-NW를 제조하는 self-seeding법에서 다른 실험조 건은 변경하지 않고 Cl⁻이온의 존재에 의해서 Ag-NW가 생성되는지 확인 하기 위하여 동일한 조건 하에 NaCl을 첨가하지 않은 상태에서 합성을 시도하였다. 또한 NaCl 대신 AgCl을 기존 NaCl 첨가량의 동일 Cl⁻의 몰

량만큼 첨가하여 합성을 시도하였다. 반응이 끝난 후에 반응물을 ethanol 희석하여 UV-Vis 흡광 스펙트럼을 측정하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 AgNO₃만으로 합성을 시행한 경우 NaCl을 첨가했을 때와는 다르게, 385 nm에서 main peak가 확인되지 않는 것으로 보아 Ag-NW의 생성이 거의 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 이와 달리 AgCl을 첨가한 경우에는 main peak이 430 nm로 이동하였는데 이는 Ag-NW의 양이 적은 것에 기인하는 것으로 보인다. 상온에서 과량의 AgNO₃에 소량의 NaCl을 첨가하는 경우에 첨가된 Cl⁻ 이온은 Ag⁺와 결합하여 난용성 AgCl을 형성하므로 AgNO₃와 NaCl을 혼합한 것과 NaCl 대신에 AgCl을 가한 것은 실제로 차이가 없을 것으로 예상하였으나 합성 결과에서는 상당한 차이를 보여주었다. 이러한 결과는 첨가된 AgCl의 입자가 생성된 AgCl의 입자보다 훨씬 커서 고온에서의 용해로의 차이에 기인하는 것이 아닌가 생각된다. Korte³⁹등은 control agent로서 CuCl와 Cu(NO₃)₂를 첨가하여 CuCl이 첨가되었을 때, 생성되는 AgCl에 의해 Ag-NW가 생성되며, Cu(NO₃)₂를 첨가하였을 때에는 Ag-NP가 생성되는 것을 보였다.

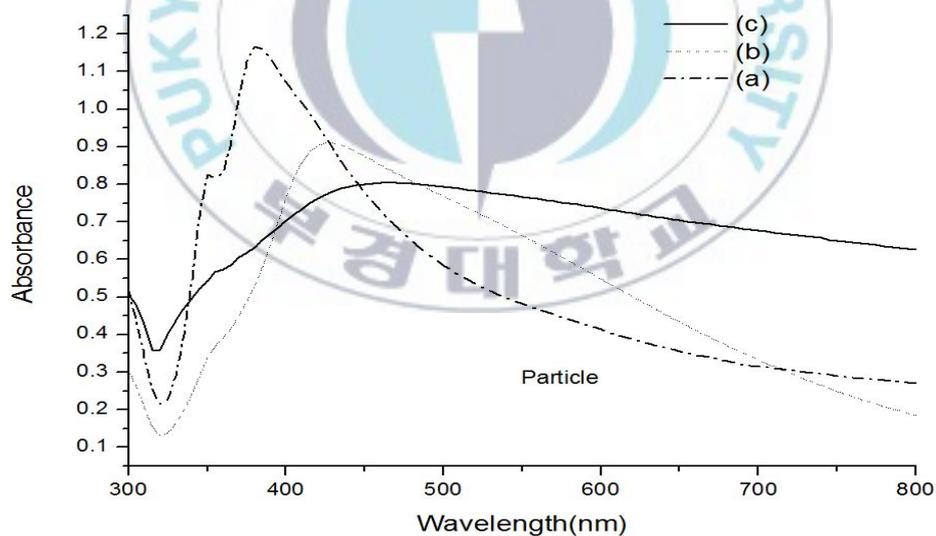


Figure 7. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in ethanol by the self-seeding method with (a)NaCl and (b)AgCl as control agents and (c)without a control agent.

초기 투입된 Cl^- 이온 화합물의 종류에 따라 Ag-NW의 형태가 어떻게 변하는지 확인하기 위하여 동일 Cl^- 이온 몰량의 KCl과 CuCl_2 을 사용하여 합성을 시도하였으며 NaCl 결과와 비교하였다. Figure 8은 각 경우에 합성된 Ag-NW를 10회 세척 후 PET film 상에 코팅하여 측정된 FE-SEM image들을 보여준다. 반응에 참여하는 Cl^- 이온 화합물의 종류에 따라 Ag-NW의 형태는 다르게 성장하였으며, 이 중 NaCl이 가장 우수한 aspect ratio를 보였다. Chen⁴⁴는 Pt-nano particle을 polyol법으로 제조하는 과정에서 FeCl_3 와 FeCl_2 를 첨가하여 5 nm 수준의 길이를 갖는 Pt-NW를 제조하였다. 이러한 Fe(II)의 역할을 Cu(I)과 마찬가지로 Korte³⁹ 등은 CuCl_2 을 사용하여 ethylene glycol에 의해 환원된 Cu(I)이 반응이 진행되는 동안 Ag 결정에 흡착되어있는 산소를 빼앗아 Cu(II)로 산화되면서 Ag-NW가 성장하는 과정 중에 산소의 결핍상태를 유도하여 decahedral seed의 “oxidative etching”을 방지하기 때문에 비등방성 성장이 더욱 촉진될 수 있다고 주장하고 하였으며 그들이 151.5°C에서 합성한 Ag-NW의 두께는 100 nm이하였고, 길이는 10~50 μm 였다. 본 논문의 실험에서 CuCl_2 이 첨가되었을 때에는 Korte등의 결과 보다 더 두꺼운 200 nm의 두께를 가졌으며 NaCl에 의한 결과 보다 훨씬 두꺼운 Ag-NW가 합성이 되는 것이 확실하다. KCl을 첨가한 경우에도 역시 Ag-NW가 생성되었지만 NaCl보다 더 굵은 nanowire를 생성시켰다. Wiley³²등의 연구에서는 Cl^- 과 O_2 에 의한 decahedron Ag 결정 생성을 oxidative etching의 관점에서 언급하면서, NaCl과 KCl의 차이는 없는 것으로 보고하였다. 그러나 본 논문에서 NaCl 대신 KCl을 첨가하여 Ag-NW를 합성하였을 때, Figure 8에서 보는 바와 같이 KCl을 첨가한 경우 NaCl의 경우보다 두께가 2배 정도 더 두꺼워졌으나 정확한 이유를 현 관계에서는 판단하기 어렵다.

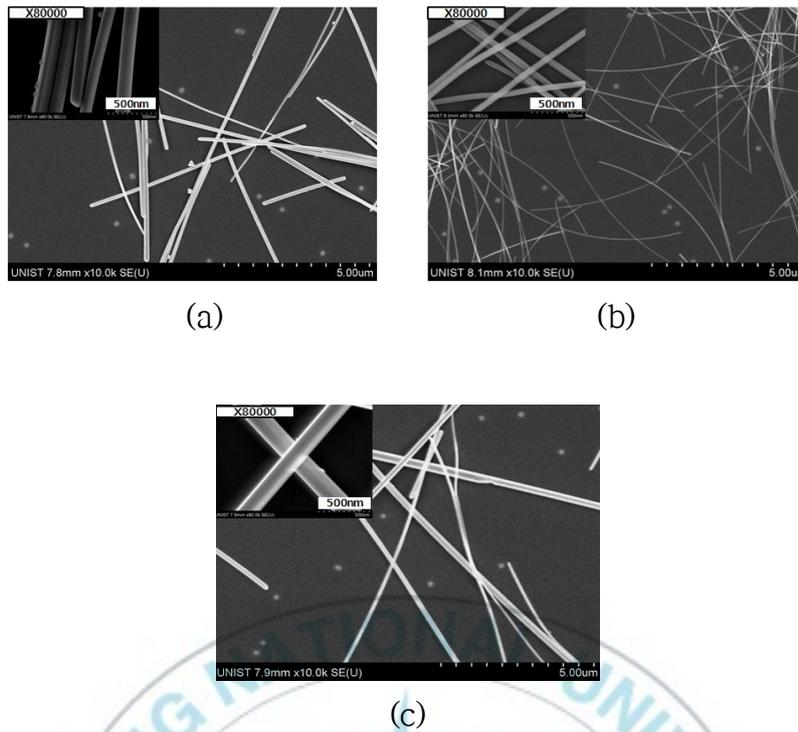


Figure 8. FE-SEM images of the synthesized Ag-NWs using (a)KCl, (b)NaCl, (c)CuCl₂ as control agents the by self-seeding method. (Inset image is 80,000 magnification.)

Table 1. The sizes of the synthesized Ag-NW using KCl, NaCl and CuCl₂ as control agents in the self-seeding method.

	KCl	NaCl	CuCl ₂ · H ₂ O
두께(nm)	115~130	60~70	190~200
길이(μm)	10~15	10~20	15~20

1.3. 반응온도에 따른 Ag-NW의 변화

Polyol 법에서는 끓는점이 198°C 인 ethylene glycol은 용매로 사용함과 동시에 Ag⁺의 환원제로서 사용되었다. 온도가 올라갈수록 ethylene glycol의 CH₃CHO로의 변환속도가 빨라져 실제 환원제인 CH₃CHO의 양이

증가함에 따라 Ag^+ 가 환원되는 양이 많아지며 Ag-NW의 edge의 {111} 격자면에 붙게 되는 공급 속도 또한 빨라질 것이다. Kim⁴⁵등은 100°C의 반응온도에서는 비등방성 성장에 의한 Ag-NW로의 성장에 필요한 활성화 에너지가 부족하기 때문에 등방성 성장을 한 Ag-NP로의 성장이 이루어진다고 말하고 있으며 또한 이 연구에서는 반응온도가 높아질수록 Ag-NW의 성장이 원활이 이루어져 Ag-NW의 길이성장이 증대된다고 언급하고 있다. 반응온도에 따른 Ag-NW의 형태변화를 확인하기 위하여 NaCl 조건에서 합성온도를 140°C, 150°C, 160°C, 170°C로 조절하여 각각 합성을 시행하였다. 합성 온도가 낮을수록 색상이 변하지 않는 시점까지 걸리는 시간이 증가하였으며, Ag-NW의 두께는 더욱 두꺼웠지만 상대적으로 길이는 짧았다.

Figure 9는 온도별로 합성한 Ag-NW를 10회 세척을 한 뒤 ethanol에 분산하여 PET 필름에 Meyer바로 코팅한 뒤 최종온도에서 30초 건조 후 FE-SEM을 측정된 이미지이다. Figure 9(a)는 140°C로 합성된 Ag-NW의 FE-SEM 이미지이다. 두께는 88nm에서 230nm까지 다양한 분포로 존재하였으며 총 반응시간은 2시간이 소요되었으며 무색에서 최종 황갈색으로 변하는 시간까지 1시간 30분이 소요되었다. Figure 9의 (b)는 150°C로 승온하여 제조된 Ag-NW의 FE-SEM 이미지이다. 두께는 60nm에서 150nm까지 다양한 분포로 존재하였으나 Figure 9의 (a)에서처럼 반응온도를 140°C하여 합성하였을 때보다는 두께 편차가 줄어들었다. 반응할 때 총 반응시간은 1시간 20분이 소요되었으며, 최종 황갈색으로 변하는 시간까지는 1시간이 소요되었다. Figure 9의 (c)는 160°C로 승온하여 제조된 Ag-NW의 FE-SEM 이미지이다. 두께는 40nm에서 70nm 사이였으며 총 반응시간은 약 1시간이 소요되었고 반응물의 색상이 황갈색으로 변하는 시간까지는 약 30분이 소요되었다. Figure 9의 (d)는 170°C로 승온하여 제조된 Ag-NW의 FE-SEM 이미지이다. 두께는 40nm에서 50nm 사이였다. 총 반응시간은 약 1시간이 소요되었고 반응물의 색상이 황갈색으로 변하는 시간까지는 약 25분이 소요되었다. Figure 9의 (a)와 (d)를 비교하였을 때 반응온도가 높아질 때 두께가 얇아지는 경향을 보였으며 편차도 줄어드는 경향을 보이고 있다. 표 2에 합성온도에 따른 합성된 Ag-NW의 크기를 정리해 놓았다.

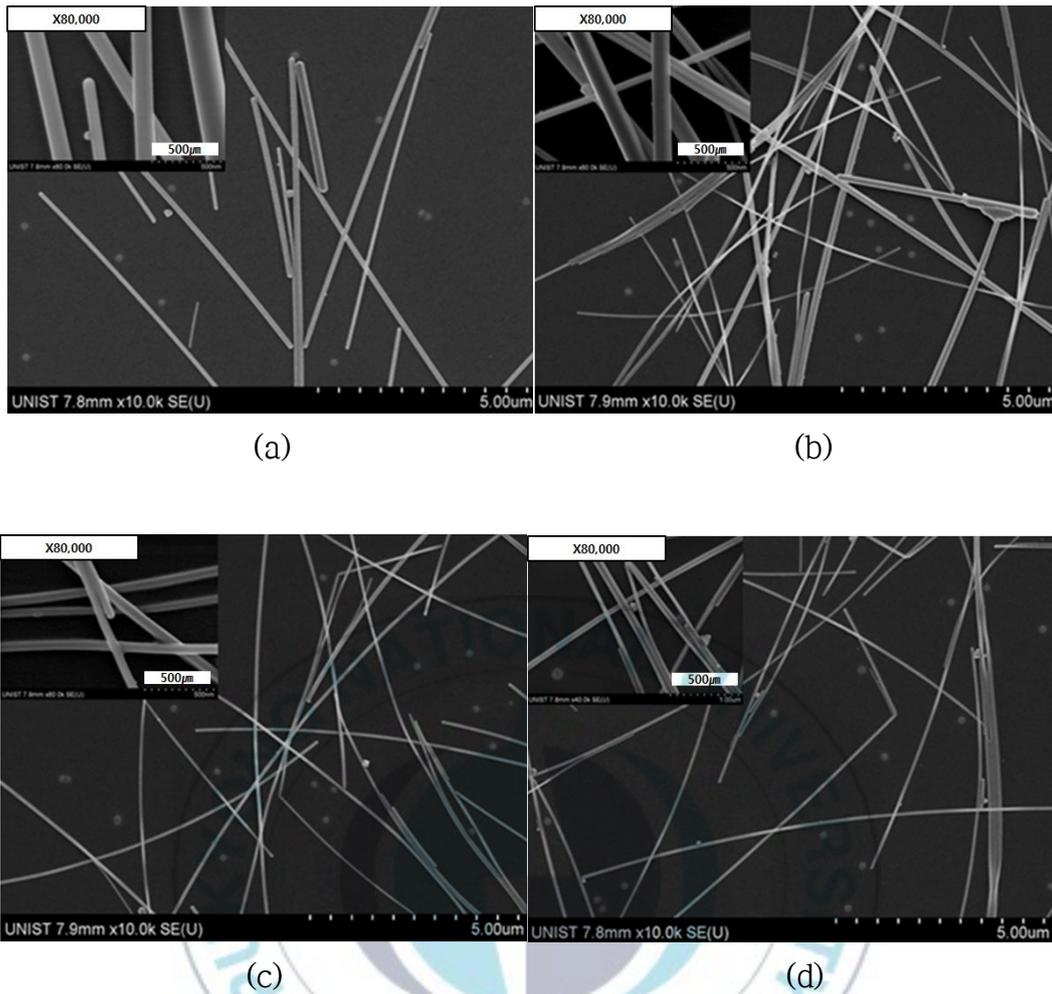


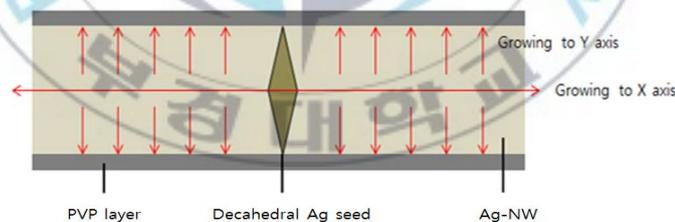
Figure 9. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the self-seeding method with NaCl as a control agent at various temperatures : (a)140°C, (b)150°C, (c)160°C, (d)170°C

Table 2. The sizes of Ag-NWs synthesized at various temperatures by the self-seeding method with NaCl as a control agent.

반응온도	140°C	150°C	160°C	170°C
두께 (nm)	88~230	60~150	40~70	40~50
길이 (µm)	5~10	10~20	15~20	15~20

Ag-NW의 두께에 별화를 줄 수 있는 요소로 Ag⁺가 환원되어 Ag-NW

의 두께에 변화를 줄 수 있는 요소로 Ag^+ 가 환원되어 Ag-NW의 edge부분의 $\{111\}$ 격자면에 붙는 속도로 예상할 수가 있다. 반응온도가 낮다면 Ag^+ 의 환원속도가 느려져 환원되는 Ag의 양이 적을 것이며 decahedral Ag seed의 $\{111\}$ 격자면에 붙게되는 속도가 느려질 것이다. 이와 같은 상황에서 Scheme 6에서 보는 것과 같이 X축으로의 1차원적 비등방성 성장이 지배적으로 일어나지만 Y축으로의 성장도 동시에 일어날 것으로 예상된다. Scheme 7에서와 같이 높은 온도에서 ethylene glycol로 인한 Ag의 환원속도가 빨라지면 PVP가 template에서 seed의 성장이 용이한 방향인 x축으로 성장이 지배적으로 일어나 Y축 방향으로는 template로 인해 성장이 어려울 것으로 보인다. Ag-NW의 두께/길이 경향성을 보았을 때, 두께가 얇아질수록 길이가 길어졌으며, 두께가 두꺼워질수록 길이가 짧아졌다. 반응에 관여하는 동일 농도의 AgNO_3 로부터 환원되어질 수 있는 Ag로 인하여 1차원 형태로 두껍게 성장되었을 때 Ag-NW의 성장으로 소비된 Ag량이 많아졌기 때문이라고 예상이 된다. 또한 반응온도가 낮을수록 두께의 편차가 증가하는 이유는 kinetic control에 의한 비등방 성장 보다는 성장이 고르게 일어나는 equilibrium control에 의한 등방 성장의 가능성 때문이라고 추정된다.



Scheme 6. Illustration of Ag-NW growth to X and Y axis.

1-4. 추가적인 control agent로서의 KBr의 효과

Pre-seeding법으로 AgCl을 seed precursor로 사용하여 Ag-NW를 합성한 Hu⁴⁰의 연구에서는 KBr의 첨가로 인하여 Ag-NW의 두께를 줄일 수 있다

는 것으로 보고하였다. 본 논문의 self-seeding법에서 NaCl만을 control agent로 KBr을 첨가하지 않은 상태에서 생성된 Ag-NW의 두께는 Figure 1에서 보는 것과 같이 60~65nm, 길이는 평균 15~20 μ m 수준이었다. 앞 절의 온도영향에서 살펴 본 바와 같이 Ag⁺가 ethylene glycol에 의해 환원이 될 때, 환원되는 속도에 따라 Ag-NW의 두께 및 길이가 영향을 받는다. KBr이 첨가 될 때, 용해된 Br⁻은 Ag⁺와 만나 AgBr을 생성한다. Ag⁺, AgBr, AgCl이 Ag로 환원이 될 때, 표준환원전위는 식 (7), (8), (9)에 나타나는 바와 같이 Ag⁺, AgCl, AgBr의 순으로 낮아지게 된다. 따라서 환원 속도도 그 순으로 자연이 되게 된다.



KBr 함량에 따라 합성된 Ag-NW의 형태 변화를 확인하기 위하여 KBr을 NaCl에 대해 몰비로 1.2, 2.3, 3.5로 첨가하여 합성을 시도한 뒤 반응액을 ethanol에 분산시켜 ethanol에 희석한 뒤 UV-Vis absorption spectrum을 측정하였다. Figure 10에 보여진 바와 같이 KBr의 함량이 증가함에 따라 spectrum의 main peak이 장파장 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수가 있었다. Figure 7에서와 같이 KBr NaCl 대신에 AgCl을 직접 첨가한 것과 같이 410nm영역의 intensity가 증가한 것을 확인할 수가 있으며 따라서 Ag-NP의 생성율이 증가한 것으로 추정할 수 있다. KBr을 3.5배로 증가하였을 때는 380~385nm영역의 main peak가 완전히 사라지고 425nm의 peak의 intensity가 눈에 띄게 증가한 것을 확인할 수가 있는데, 이는 Ag-NW의 생성이 크게 줄어들고 동시에 대다수의 생성물이 Ag-NP인 것으로 판단이 된다. 이 경우에 생성된 Ag-NW의 형태를 확인하기 위하여 acetone을 첨가하여 응집 시켜 분리하고자 하였으나 Ag-NW의 양이 너무 작아 침전이 제대로 이루어지지 않아 분리를 하지 못하였다.

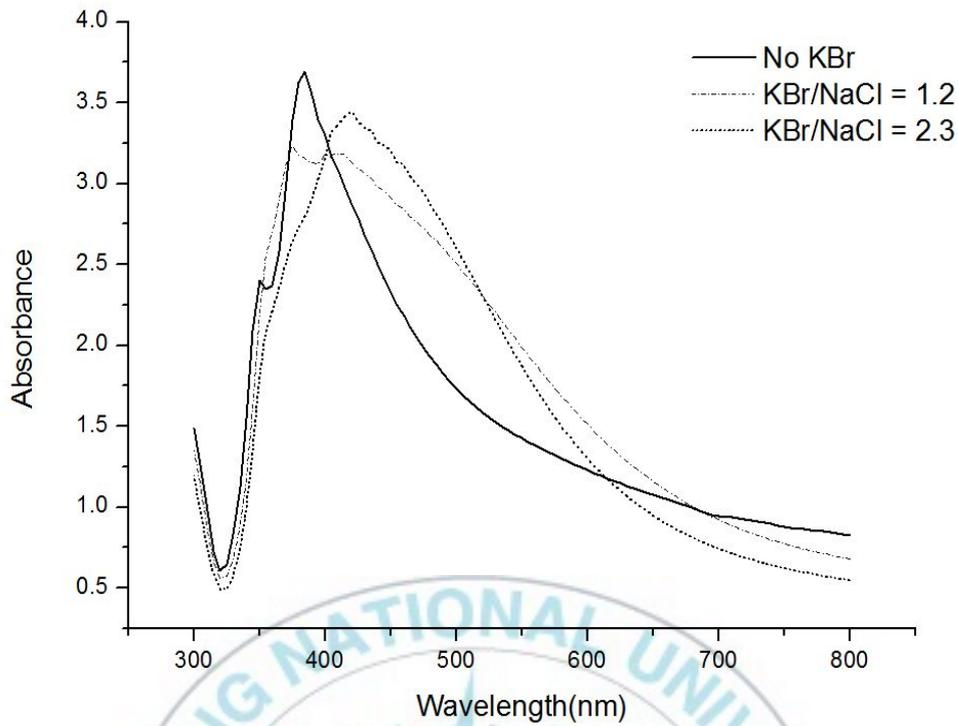
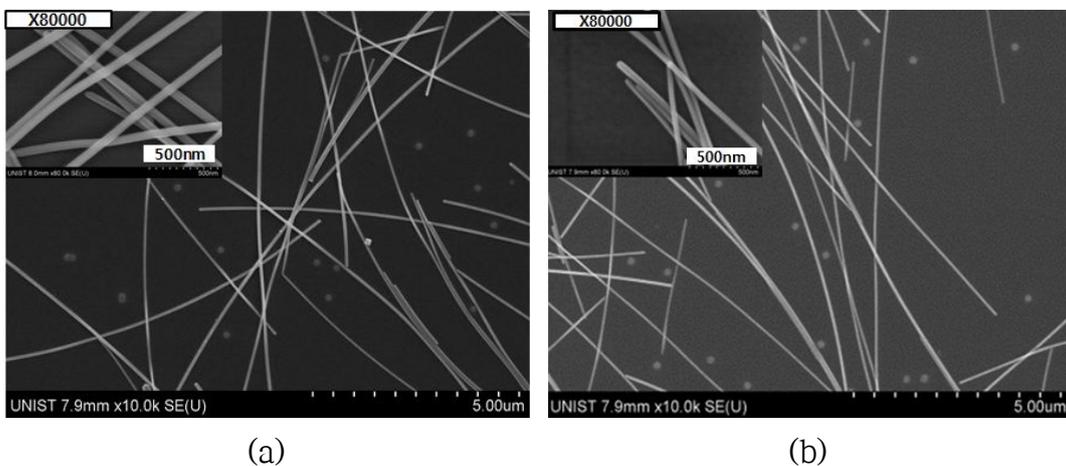
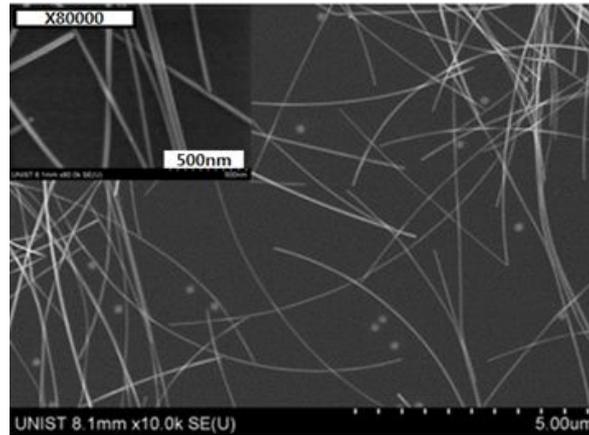


Figure 10. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH by the self-seeding method with NaCl and KBr as control agents.

KBr/NaCl 3.5 몰비의 경우를 제외하고 반응생성물을 분리하여 10회 세척 후 ethanol에 분산하여 PET film상에 코팅하여 측정된 FE-SEM 이미지들을 Figure 11에 나타내었으며 이 FE-SEM image들에서 대략 측정된 합성 Ag-NW의 크기를 표 3에 나타내었다.





(c)

Figure 11. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the self-seeding method with various molar ratios of NaCl and KBr as control agents : (a) NaCl only, (b) KBr/NaCl = 1.2, (c) KBr/NaCl = 2.3.

Table 3. The sizes of Ag-NWs synthesized by the self-seeding method with various molar ratios of NaCl and KBr as control agents.

KBr/NaCl molar ratio	0	1.2	2.3	3.5
두께(nm)	60~70	35~40	25~35	-
길이(μm)	15~20	15~20	20~25	-

Figure 11에서 보는 바와 같이 KBr의 함량이 NaCl의 약 두 배까지는 Ag-NW의 두께가 감소하며 길이는 약간 길어져 aspect ratio가 우수해지는 경향을 보였다. Figure 12는 NaCl만을 control agent로 사용하였을 때 반응시간별 UV-Vis 흡광 spectrum을 보여주고 있다. 반응 시작에서 12분까지는 반응액의 색상은 무색에서 연노랑색으로 점점 진해졌으며 12분부터 급격하게 적갈색으로 변하기 시작하였다. 흡광 spectrum에서 0~4분 까지는 Ag 나노입자에 의한 것으로 측정되는 405nm의 main peak와 530nm의 완만한 곡선이 나타났고, 이후 4~12분까지의 반응시간 동안 530nm의 완만한 곡선은 다시 사라졌다. 12분부터 색상이 황갈색으로 변하면서 425nm의 intensity가 증가하기 시작하였다. 이 후의 반응에서는

405nm의 main peak가 385nm로 나타나며 Figure 7(a)에서와 같이 대다수의 Ag-NW가 생성되었을 때의 spectrum을 나타내었다. 용액의 색상이 완전하게 변하는 시간은 총 30분이 소요되었다. 반면 Figure 13은 KBr을 NaCl에 대해 2.3배의 몰비로 첨가 하였을 때 시간에 따른 spectrum을 나타낸 것이다. 이 반응에서는 색상변화의 차이는 없지만 무색-연노랑색-황갈색-황갈색으로 변화하는 시간이 전체적으로 느려지는 현상이 보였다. 20분이 경과한 후 부터 황갈색으로 변하였고, 이 후의 반응은 Figure 12와 유사한 반응을 보였으나 색상이 완전히 변하기까지의 시간은 40분으로 더 오랜 시간이 소요되었고, 410nm의 영역부근에서 intensity가 증가한 것으로 보아 Ag-NW가 아닌 다른 부산물이 생성되어진 것으로 판단할 수 있다. 두 경우의 spectrum은 Sun과 Xia³³등이 언급한 spectrum과 비교하였을 때 intensity는 다소 차이가 있으나 유사한 성장성을 보여주고 있다.

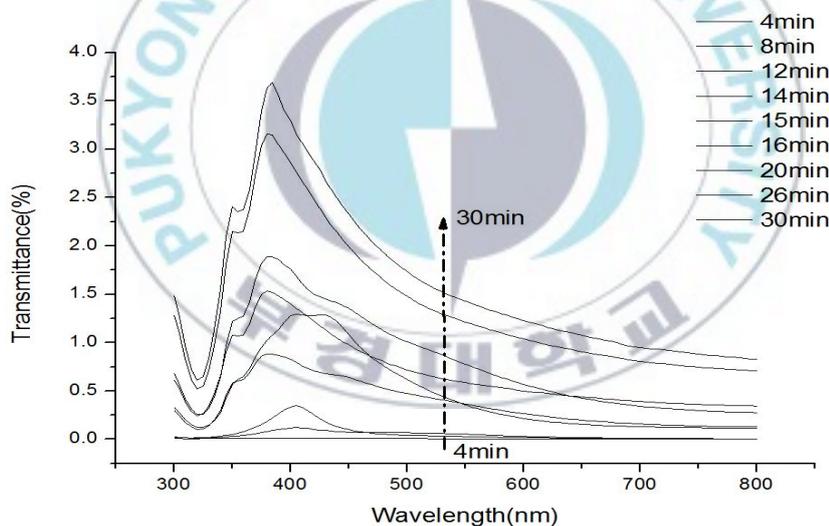


Figure 12. UV-Vis absorption spectra of the reaction product in EtOH according to reaction time by the self-seeding method with NaCl only as a control agent.

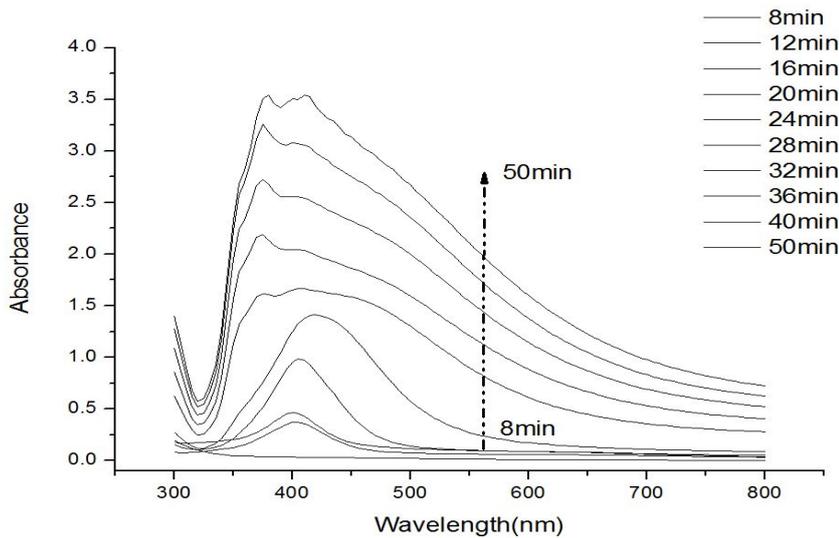


Figure 13. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH by the self-seeding method with NaCl and KBr as control agents (KBr : NaCl = 2.3 : 1)

용액의 색상이 변해가는 시간이 KBr을 첨가함으로써 길어지는 것은 Ag^+ 의 환원에 의한 Ag-NW의 성장이 늦어지는 것이며, 이는 KBr 첨가와 동시에 생성되는 AgBr의 영향으로 추정할 수 있다. KBr의 농도가 높아 질수록 Ag-NW의 두께가 줄어드는 경향을 보인다. Hu⁴⁰등의 연구에서 언급하고 있는 것과 같이 KBr 첨가로 인해 AgBr이 생성되고 상대적으로 AgCl만 존재하는 합성 환경에서 AgBr도 반응에 가세하여 $AgNO_3$ 로부터 환원되는 Ag의 양이 줄어들어 반응속도가 느려진다는 것인데 동일한 조건의 합성온도에서 극미량이나 용해성이 낮은 AgBr의 생성으로 인하여 상대적으로 AgCl만 존재할 때에 비하여 Ag^+ 의 환원속도가 느려져 공급되는 Ag^+ 의 양이 작아지는 경우 성장속도가 느려짐을 보였고 이로 인해 Ag-NW의 두께가 증가하는 것을 본 실험에서 확인하였다. 그러나 KBr의 농도가 증가함에 따라 인해 Ag^+ 환원속도가 느려졌지만 오히려 두께는 감소하고 있는 상반된 결과를 보였다. 따라서 KBr의 첨가로 인한 Ag-NW의 두께 감소는 Ag^+ 의 환원속도로 설명할 수 없으며 KBr 첨가로 인하여 decahedral seed의 크기가 작아져 성장한 Ag-NW의 두께가 줄어들 수 있다고 추정할 수 있다.

2. Pre-seeding법에 의한 Ag-NW의 합성

2.1. AgCl의 환원에 의해 생성된 seed로부터 합성된 Ag-NW의 특성

Ag⁺로부터 Seed와 성장이 함께 이루어지면서 Ag-NW의 형태로 성장되는 self-seeding법과 달리 pre-seeding법은 AgNO₃가 투입되기 전에 먼저 고온에서 ethylene glycol에 의해 AgCl을 환원시켜 decahedral형태의 seed를 생성시킨 다음 AgNO₃를 첨가하여 환원된 Ag를 통해 비등방성 성장을 유도하는 메카니즘을 갖는다. Sun³³은 PtCl₂를 seed precursor로 사용하여 Pt seed를 생성시킨 후 환원되는 AgNO₃에 의해 성장하여 Ag-NW를 제조하였다. 36~42 nm의 두께와 1.5~2.3 μm의 길이를 가지는 본 논문에서 적용한 pre-seeding법은 AgCl을 seed precursor로서 첨가하여 고온에서 일부 용해됨과 동시에 seed를 형성하게 되는 방법이다. Seed가 먼저 생성된 다음에 Ag⁺를 첨가하여 Ag-NW를 성장시키기 때문에 seed에 순수하게 seed에 영향을 줄 수 있는 요소를 조절하여 Ag-NW의 aspect ratio를 실험적으로 조절할 수 있을 것으로 생각한다. Figure 14는 PVP, KBr, AgCl이 용해된 ethylene glycol용액을 160°C로 온도를 올려 seed를 생성시킨 후 AgNO₃의 ethylene glycol용액을 첨가하여 생성된 Ag-NW를 10회 세척하여 측정된 FE-SEM 사진을 보여준다. 합성된 Ag-NW의 두께는 약 60~70 nm, 길이는 약 5~10 μm로 측정되었다. 이는 앞서 밝힌 self-seeding법에서 NaCl만을 control agent로 하여 합성된 Ag-NW와 두께는 유사하나 길이는 반 정도로 보여진다. Hu⁴⁰의 연구에서 보여진 실험 역시 AgCl에 의해 seed가 생성되는 방법이며 Ag-NW의 두께를 줄일 수 있는 control agent로 언급되는 KBr이 첨가된 상태에서 길이에 대한 언급은 없었지만 30~50 nm의 두께를 갖는 Ag-NW를 제조하였다.

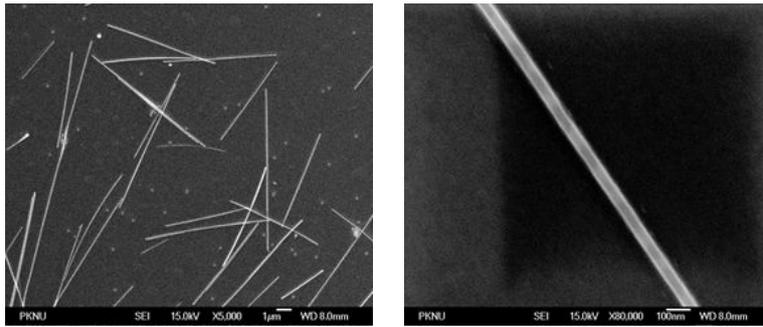


Figure 14. FE-SEM images of Ag-NW synthesized by the pre-seeding method with AgCl as a seed precursor and KBr as a control agent. (Left : 5,000 magnification, Right : 80,000 magnification)

Figure 15에 pre-seeding법으로 합성된 Ag-NW의 XRD pattern을 보여주고 있으며, 앞서 self-seeding법에서 합성된 두께가 60 nm, 길이가 15~20 μm 인 Ag-NW의 XRD pattern과 비교하여 나타내었다. 두 결과는 거의 유사한 pattern을 보여주고 있다.

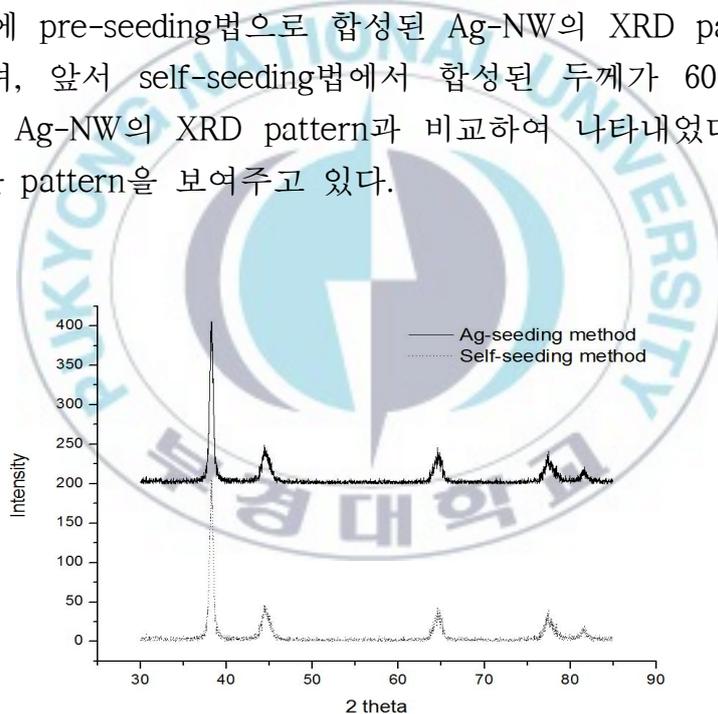


Figure 15. XRD patterns of Ag-NWs synthesized by pre-seeding and self-seeding methods.

Figure 16은 반응생성물을 에탄올에 묽혀 측정된 UV-Vis absorption spectrum을 self-seeding법으로 합성된 것과 비교하여 보여주고 있다. 두

spectrum은 거의 유사한 양상을 보여주고 있는데 self-seeding 법에서 KBr이 control agent로 추가 되었을 경우와는 달리 pre-seeding법에서는 KBr이 추가 되었음에도 불구하고 spectrum의 변화는 없었다.

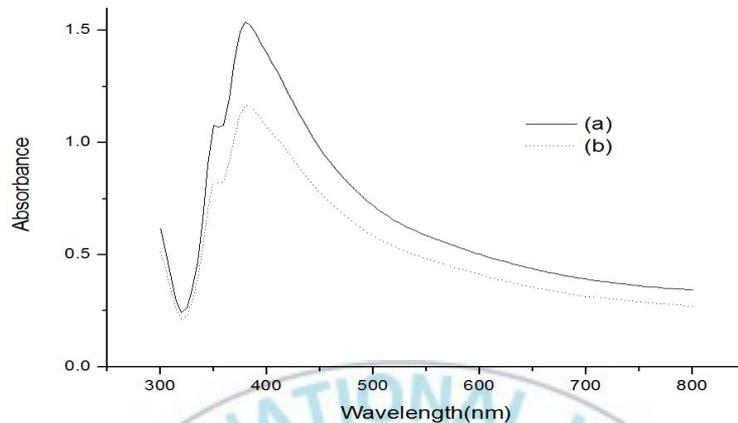


Figure 16. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH prepared by (a)pre-seeding method with AgCl and KBr as seed precursor and control agent, respectively and (b)self-seeding method with NaCl as a control agent.

2.2. AgNO₃의 첨가 속도에 의한 Ag-NW 특성 변화

Xia³³등은 가열된 PtCl₂이 첨가된 ethylene glycol용액에 PVP의 ethylene glycol용액과 AgNO₃의 용액을 동시에 dropping 하는 방식으로 Ag-NW를 성장시켰는데 PVP와 AgNO₃가 동일한 농도로 반응에 참여한다 해도 이 두 용액이 dropping되는 순서에 따라 결과물이 완전히 달라질 수 있다고 이야기 하고 있다. 즉 같은 농도의 시료로 합성을 하였다 하더라도 합성 공정에 의해 Ag-NW의 형태는 달라질 수 있다. 관점을 달리하여 pre-seeding법에서 AgNO₃의 ethylene glycol 용액의 첨가 속도를 조절하여 시간당 Ag⁺의 공급량을 조절을 해보았다. Figure 17은 pre-seeding법에서 Ag⁺의 공급속도에 따라 합성된 Ag-NW를 10회 세척하여 측정된 FE-SEM의 이미지들이다. AgNO₃ 용액의 첨가 속도가 가장 빠른 0.048 ml/sec로 조절한 경우 생성된 Ag-NW는 두께가 약 60 nm, 길이가 10~15

μm 인 것을 보여주고 있다. 속도를 줄여 0.017 ml/sec로 한 경우에는 두께 100 nm, 길이가 8~15 μm 로 aspect ratio가 줄어들었다. 첨가 속도를 더 줄여 0.008 ml/sec로 한 경우에는 두께는 200 nm, 길이는 5~10 μm 로서 체계적으로 aspect ratio가 감소되었다. 따라서 AgNO_3 의 첨가속도가 빠를수록 Ag-NW의 두께는 가늘어지고 길이는 길어지는 경향성을 보였다. Table 4에 Ag precursor의 첨가 속도에 따른 Ag-NW의 morphology를 정리하였다.

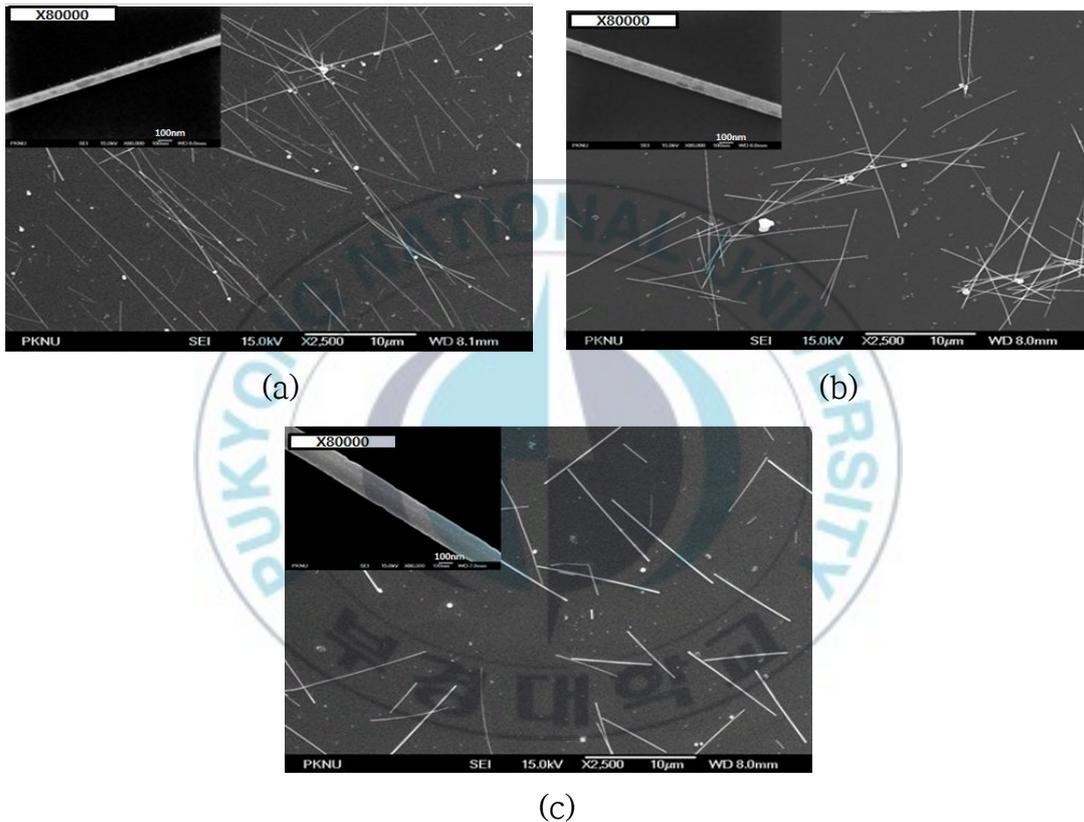


Figure 17. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method at the different AgNO_3 dropping rates : (a)0.048 ml/sec, (b)0.017 ml/sec (c)0.008 ml/sec.

Table 4. The morphologies of Ag-NW synthesized by the pre-seeding method at the different AgNO₃ dropping rate.

AgNO ₃ 첨가 속도	0.048 ml/sec	0.017 ml/sec	0.008 ml/sec
두께(nm)	60	100	200
길이(μm)	10~15	8~15	5~10
Aspect ratio	166~250	80~150	25~50

Pre-seeding법에서는 온도가 일정하다면 KBr과 AgCl에 의해 decahedral Ag seed의 크기가 AgNO₃가 첨가 되기 전에 선택적이며 정해져있으므로 Ag-NW morphology 변화는 Ag⁺의 환원 속도에 의해 전적으로 결정되는데 이 속도를 결정하는 인자는 이 방법에서 Ag⁺의 공급속도이다. 따라서 결론적으로 self-seeding법과 마찬가지로 Ag⁺의 환원 속도가 빠를수록 비등방 성장이 촉진됨을 알 수 있다.

2.3. Control agent KBr 농도에 따른 Ag-NW의 형태 변화

Pre-seeding 법에서 control agent KBr의 농도에 의한 영향을 확인하기 위하여 AgNO₃의 첨가속도를 일정하게 하여 KBr의 AgCl에 대해 0, 0.12, 0.18의 몰비를 첨가하여 합성을 시도하였다. Figure 18은 KBr 함량에 따라 합성된 Ag-NW의 image들을 보여주고 있다. KBr이 첨가되지 않은 경우의 Ag-NW의 두께는 200 nm로 매우 굵은 반면에 KBr 농도가 증가할수록 Ag-NW의 두께가 감소하는 것을 확인할 수가 있었다. 0.04 M을 첨가한 경우에는 60 nm, 0.18 몰비로 첨가한 경우에는 45 nm로 점점 더 얇아졌다. 이는 self-seeding 법에서 KBr 농도를 조절했을 때의 결과와 유사한 경향성을 보였다. 그러나 과량의 KBr이 첨가되었을 때에는 Ag-NP가 생성되는 결과를 보였다.

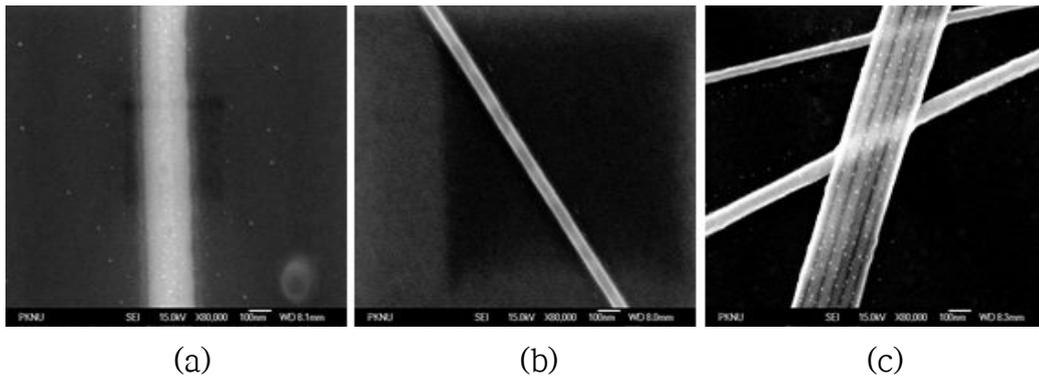


Figure 18. FE-SEM images of Ag-NW with synthesized by pre-seeding method the different amounts of KBr : (a)No KBr, (b)0.12 molar ratio of KBr/AgCl and (c)0.18 molar ratio of KBr/AgCl.

AgNO₃를 첨가하기 전 KBr과 AgCl이 160°C에서 공존하는 경우 AgCl의 환원에 의해 생성되는 decahedral Ag seed의 크기가 Br⁻에 의해 영향을 받으며 Ag⁺의 첨가 속도와 반응온도가 일정한 경우에는 결과적으로 seed의 크기가 Ag-NW의 성장에 영향을 주는 것으로 생각된다. Self-seeding 법에서와 마찬가지로 Br⁻이 Ag seed를 작게 만들어 Ag-NW의 굵기가 가늘어지는 것으로 추정된다.

2.4. PVP 함량 및 분자량에 따른 Ag-NW의 형태 변화

Xia³¹와 Nguyen⁴⁶등은 PVP와 AgNO₃의 몰비에 따라 Ag-NW의 생성 결과가 달라지는 것으로 보고하였다. Pre-seeding법에서 PVP와 AgNO₃의 몰비에 따른 Ag-NW의 생성과 형태변화에 대한 관계를 확인하기 위하여 전체 합성 반응액의 부피를 유지하면서 분자량이 55,000인 PVP 농도를 조절하여 PVP/AgNO₃의 몰비를 0.5, 1.5, 4.5, 7, 10으로 하여 합성을 시도하였다. Figure 19에 각 경우에 합성된 생성물을 세척 후에 측정된 FE-SEM image를 보여주고 있다. PVP/AgNO₃ 몰비가 0.5에서 7까지는 PVP 함량 증가에 따라 nanowire가 더 가늘고 길게 성장되었음을 확인할 수 있다. 그러나 PVP/AgNO₃의 몰비가 4.5와 7일 때를 비교하였을 때 7일 때 더 얇고 긴 Ag-NW가 생성되었으나 수율은 현저하게 저하되었고 몰비가 10으로 증가하였을 때는 nanowire 성장이 전혀 이루어지지 않았

다. 따라서 적당한 함량의 PVP는 Ag의 비등방 성장을 유도하여 aspect ratio가 큰 Ag-NW를 생성시키는 반면에 과도한 PVP는 모든 방향의 성장을 억제하여 nano particle만 합성되는 것으로 판단된다.

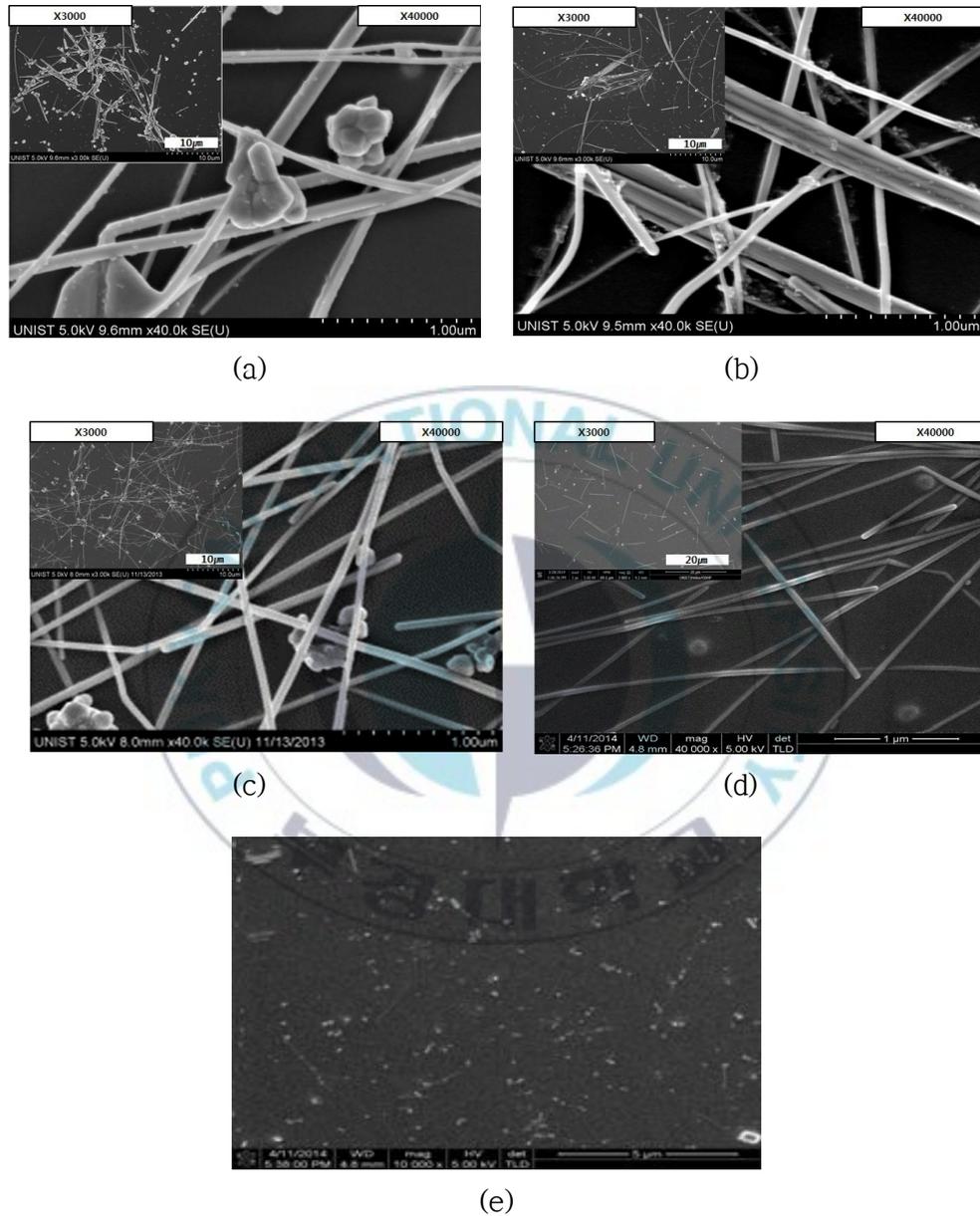


Figure 19. FE-SEM images of Ag-NW synthesized by the pre-seeding method with different PVP/AgNO₃ molar ratios : (a)0.5, (b)1.5, (c)4.5, (d)7 (e)10. (the dropping rate of AgNO₃ is 0.048 ml/sec)

Table 5. The morphology difference of Ag-NW synthesized by the pre-seeding method with different PVP/ AgNO₃ molar ratios.

몰비 PVP/Ag ⁺	0.5	1.5	4.5	7	10
두께(nm)	50~150	50~120	50~70	40~50	-
길이(μm)	5~10	10~20	15~20	10	-

Xia³¹ 등은 control agent가 첨가되지 않은 self-seeding법으로 약 100 nm 정도 두께와 10 μm 이하의 길이를 갖는 Ag-NW를 제조하였는데 PVP의 분자량이 낮을수록 cubic, tetrahedral 등 다른 형태의 결정을 유도하기 때문에 Ag-NW의 성장을 위한 seed가 생겨나지 못하고 그로 인하여 균일한 Ag-NW가 생성되지 않으며 수율 또한 낮아진다고 언급하고 있다. Pre-seeding법에서 다른 조건은 변경하지 않고 분자량이 55,000인 PVP를 대신하여 분자량이 800,000인 PVP를 동일 몰비로 하여 합성을 시행하여 비교하였다. Figure 20은 분자량 차이에 따른 Ag-NW의 FE-SEM image 들을 보여주고 있다. PVP/AgNO₃의 몰비가 4.5일 때, 분자량이 800,000인 PVP K-90을 이용해 합성하였을 경우 합성 도중에 합성액에서 응집이 일어나 교반이 원활하게 이루어지지 않았고 이는 PVP의 중합도가 높은 상태에서 농도 또한 높기 때문이라고 판단된다. PVP/AgNO₃의 몰비가 0.5, 1.5일 때, 상대적으로 낮은 농도의 분자량이 800,000인 PVP가 첨가되었으므로 PVP의 분자량이 높았지만 합성 중 응집이 일어나지 않은 상태에서 원활하게 시행되었다. Figure 20 (a)와 (b)의 경우 PVP/AgNO₃ 몰비가 상대적으로 낮은 경우로 이 때 합성되는 Ag-NW의 균일도가 매우 떨어지지만 높은 분자량의 PVP를 사용할 때 조금은 나은 결과를 보여주었다. 이러한 경향성은 Figure 20의 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 PVP/AgNO₃의 몰비를 1.5로 올렸을 때도 확실하게 나타났다. 앞서 PVP 몰비 변화에 따른 실험에서 살펴보았듯이 PVP의 단량체인 vinyl pyrrolidone의 농도가 일정 수준에 이를 때까지는 순수한 Ag-NW의 생성률이 높아지며, Ag-NW의 두께 편차가 줄어든다는 것이 확인된다. Table 6에 PVP 분자량과 PVP/AgNO₃의 몰비에 따른 합성 Ag-NW의 형상을 정리하였다.

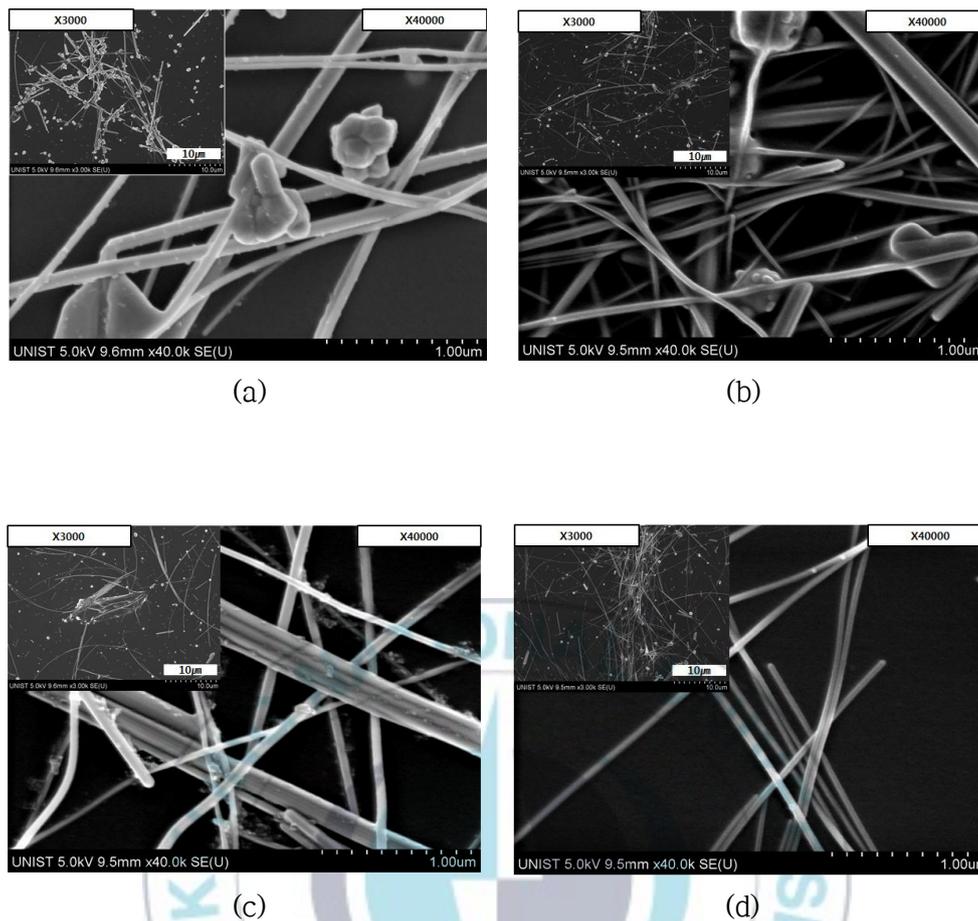


Figure 20. FE-SEM images of Ag-NWs synthesized by pre-seeding method with PVPs of different molecular weights and different PVP/AgNO₃ molar ratios : (a) PVP MW 55,000, PVP/AgNO₃ = 0.5, (b) PVP MW 800,000, PVP/AgNO₃ = 0.5, (c) PVP MW 55,000, PVP/AgNO₃ = 1.5, (d) PVP MW 800,000, PVP/AgNO₃ = 1.5.

Table 6. The morphologies of Ag-NWs synthesized by the pre-seeding method with PVPs of different molecular weights and different PVP/AgNO₃ molar ratios.

PVP/Ag ⁺	0.5		1.5		4.5	
PVP 분자량	55,000 (PVP-K30)	800,000 (PVP-K90)	55,000 (PVP-K30)	800,000 (PVP-K90)	55,000 (PVP-K30)	800,000 (PVP-K90)
두께(nm)	50~150	40~100	50~120	40~50	50~70	-
길이(μm)	5~10	5~10	10~20	15~20	15~20	-

Pre-seeding법에서 PVP/AgNO₃의 몰비가 1.5일 때, 분자량이 55,000인 PVP와 분자량이 800,000인 PVP를 사용하였을 때, 생성물의 흡광 spectrum을 측정하여 Figure 21에 나타내었다. 두 경우 모두 350 nm에서 shoulder band가 나타났고, MW 55,000인 PVP가 사용된 경우 385 nm에서, MW 800,000인 PVP를 사용한 경우 380 nm에서 main peak가 나왔다. 이는 두께 차이에 의한 것으로 생각된다. Xia³¹등의 연구에서는 PVP/AgNO₃의 몰비가 6 : 1일 때 50 nm보다 두꺼운 100 nm 두께의 Ag-NW가 합성되었고 세척되지 않은 반응물의 흡광 spectrum을 측정하였을 때 350 nm의 shoulder와 390 nm의 main peak를 보여주었다. 본 논문에서 실험하였을 때에는 MW 55,000 PVP의 경우에 Ag-NW의 두께 분포가 50 nm에서 120 nm까지였고 이로 인해서 Ag-NW의 평균 두께가 40~50 nm로 두께분포가 작은 MW 800,000 PVP를 사용하였을 때 보다 더 장파장 쪽으로 이동한 것으로 생각된다.

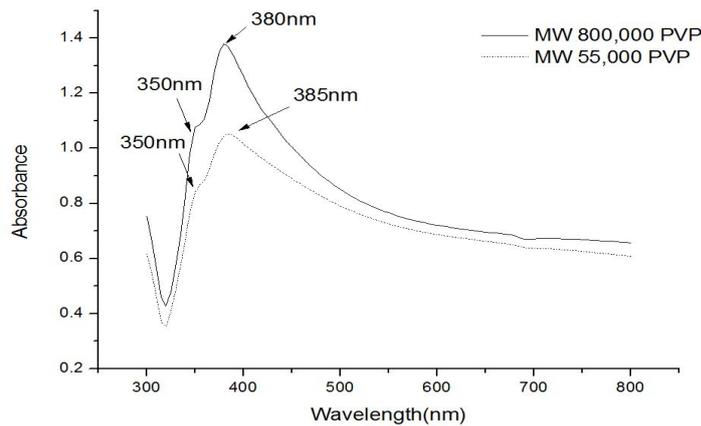


Figure 21. UV-Vis absorption spectra of the reaction products in EtOH prepared by the pre-seeding method with PVPs of different molecular weights and 1.5 molar ratio of PVP/AgNO₃.

3. Ag-NW 투명전도성 필름의 제조 및 특성

앞서 살펴본 바와 같이 self-seeding법과 pre-seeding법에서 합성된 Ag-NW의 경우 control agent, 합성온도, PVP의 함량 및 분자량 등의 여러 조건에 따라 합성되는 Ag-NW의 굵기와 길이가 차이가 남을 확인하였다. 투명전도성 필름에 활용하기 위한 Ag-NW는 가능한 가늘고 긴 aspect ratio가 큰 형상을 가질수록 유리하다. 따라서 앞서 살펴본 합성 방법 중 self-seeding법에 NaCl과 KBr을 control agent로 160°C에서 합성된 Ag-NW를 polyurethane dispersion (PUD)을 binder로 사용하여 bar coating을 하여 substrate가 188 μm 두께인 PET film상에 투명전도성 필름을 제작하였다. 두께 30 nm 길이 20~25 μm의 Ag-NW로 코팅된 박막의 두께는 모두 1 μm 미만으로 제작할 수 있었다. Figure 22는 bar coating 시 Meyer bar의 번호를 달리하여 두께를 다르게 제작한 Ag-NW 투명박막의 FE-SEM image를 보여주고 있다. 코팅 두께가 두꺼워 질수록 Ag-NW들이 더 촘촘히 밀집하여 연결성이 좋음을 확인할 수 있다.

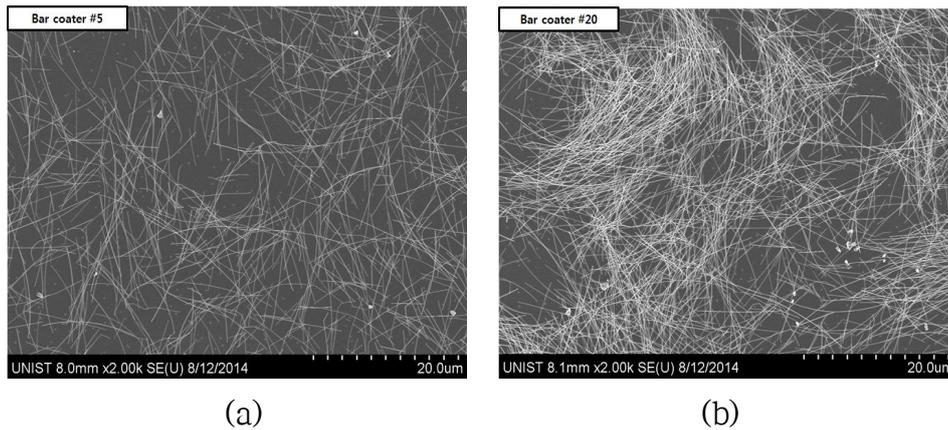
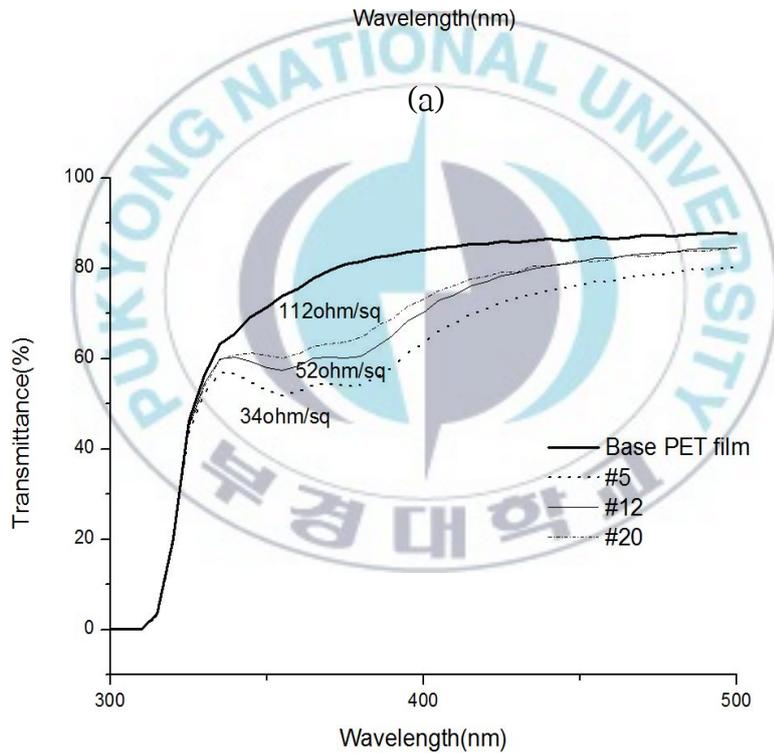
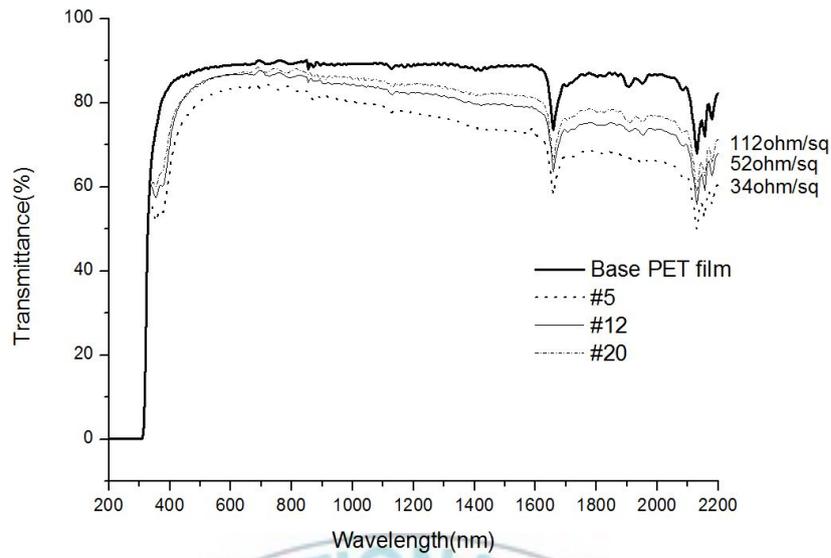


Figure 22. FE-SEM images of Ag-NW conducting films on PET prepared by bar coating with different numbers of Meyer bar.

Figure 23은 Ag-NW가 코팅된 PET film의 UV-Vis-NIR 투광 spectrum으로 Ag-NW가 코팅되지 않은 PET film과 비교하여 나타내었다. 300~500 nm 사이에 Ag-NW의 plasmon resonance absorption이 보이고 두께가 증가함에 따른 scattering에 의한 투광도 감소를 보이지만 가시선 영역에서 세 경우 모두 거의 80%의 투과율을 보이고 있다. 380~780 nm의 가시선 전 영역에서 헤이즈를 측정된 결과 두께에 따라 2.7~4.2%로 증가됨을 확인하였다. 또한 측정된 면저항은 112~34 Ω/\square 로 두께가 두꺼워질수록 면저항은 감소하였다.



(b)

Figure 23. UV-Vis-NIR transmission spectra of Ag-NW films coated on PET with different numbers of Meyer bar. (a) X axis is 200~2500 nm, (b) X axis is 300~500 nm.

Table 7에 두께에 따른 Ag-NW 전도성 박막의 광학적, 전기적 특성을 정리하였다.

Table 7. The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting films on PET substrate.

No. of Meyer bar	#5	#12	#20
전광선 투과율 : Tt (%)	89.7	87.2	84.7
Haze (%)	2.7	3.5	4.2
면저항 (ohm/sq)	112	52	34

합성된 Ag-NW는 세척과정에서 우선 Ag-NP를 제거하는 것과 Ag-NW의 표면에 남아있는 PVP를 제거하는 두 과정이 중요하다. Ag-NP가 남아있게 되면 haze가 증가될 가능성이 있으며 PVP의 잔존량이 많으면 wire 사이의 접점에서 전도성 감소를 가져올 것이다. 이러한 효과를 확인하기 위하여 세척횟수를 달리한 Ag-NW로 film을 형성한 다음 광학적 특성과 전도성 특성을 비교해보았다. Table 8에 정리된 바와 같이 세척 횟수를 5회와 10회로 하여 film을 형성한 경우에 가시선 전광선 투과율에서는 거의 차이가 없으나 haze는 5회에서 3.2% 10회의 경우 2.8%로 감소하였으며 면저항은 극적 변화를 보여주었다. 5회의 경우에는 $10^5 \Omega/\square$ 이상의 값을 보여 거의 전도성을 보여주지 않았으나 10회 세척한 경우 $100 \Omega/\square$ 정도로 감소하였다. 따라서 전도성 측면에서는 잔존 PVP의 제거 과정이 매우 중요함을 확인 하였다.

Table 8. The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting films prepared with different washing times of Ag-NW.

세척 횟수	5회	10회
전광선 투과율 : Tt (%)	89.5	89.8
Haze (%)	3.2	2.8
면저항 (ohm/sq)	$>10^5$	105

(the film was prepared with #5 meyer bar)

Table 9는 Ag-NW의 형태에 따라 동일 투과율로 코팅하여 면저항, 가시광선 투과율 및 haze를 측정한 값의 도표이다. 두께가 두꺼워지며 길이가 짧아짐에 따라 haze와 면저항이 증가하는 것을 확인하였고, 이는 동일한 투과율을 가지는 코팅층 안에서 동일한 Ag-NW의 함량을 가질 때, Ag-NW의 길이가 짧아질수록 상호간의 연결 불량으로 인해 높은 저항값을 가지게 되며, 두께가 두꺼워짐으로 인하여 빛의 산란이 증가하여 haze가 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

Table 9. The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting films prepared with different aspect ratios of Ag-NW.

Ag-NW 두께(nm)/길이(μm)	120/5	50/15	30/25
Aspect ratio of Ag-NW	42	300	833
전광선 투과율 : Tt (%)	89.8	89.5	89.7
Haze (%)	5.8	3.1	2.7
면저항 (ohm/sq)	$>10^5$	130	112

(the film was prepared with #5 meyer bar)

Ag-NW의 코팅액에서의 분산 상태에 따라 Ag-NW 상호간 연결 상태의 균일성에 영향을 줄 수 있으므로 분산성을 높이기 위하여 분산보조제로 분자량이 55,000인 PVP를 코팅액 제조 시에 조금 첨가하여 첨가되지 않은 것과 비교해 보았다. PVP는 세척된 Ag-NW 중량 대비 0.05%로 미량 첨가하였다. Figure 24는 PVP가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우의 저배율 FE-SEM 이미지로 film의 균질성 차이를 볼 수 있다. 앞서 세척 과정에서의 PVP 제거는 film의 전도성에 매우 중요함을 밝힌 바 있으므로 첨가된 PVP가 전도성을 감소시킬 수 있는 가능성이 있으므로 두 경우 전도성을 비교해 보았는데 우려하는 바와 달리 오히려 보조분산제로 첨가된 PVP는 전도성을 향상시켜 주었다. 분산제로 첨가된 미량의 PVP는 합성 시 template 및 capping agent로 사용된 PVP와 달리 Ag-NW와의 결합성이 약해 나노와이어의 연결 지점에서의 영향이 적기 때문에 오히려 연결의 균일성을 높여 전도성이 증가하는 것으로 추정된다.

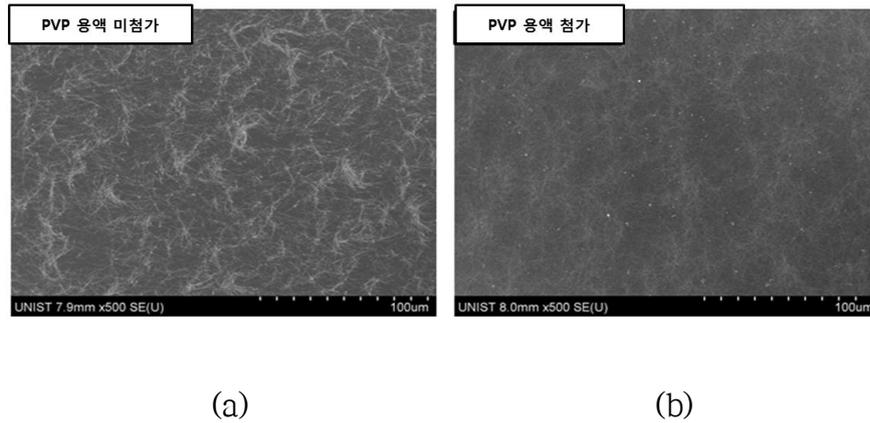


Figure 24. FE-SEM images of Ag-NW conducting film prepared with different dispersion conditions of Ag-NW.

Table 10. The optical and electrical characteristics of Ag-NW conducting film prepared with different dispersion conditions of Ag-NW.

보조분산제 PVP	미첨가	첨가
전광선 투과율 : Tt (%)	89.4	89.7
Haze (%)	3.6	2.7
면저항 (ohm/sq)	146	112

(the film was prepared with #5 meyer bar)

IV. Conclusion

Ag-NW를 합성하는 방법으로 가장 널리 활용되는 polyethylene glycol을 용매 및 환원제로 사용하고 PVP를 wire 성장을 위한 template로 사용하는 polyol법은 여러가지 변수들로 인해 결과적으로 합성되는 Ag-NW는 많은 변이가 일어난다. 본 연구에서는 Ag seed의 생성과 nanowire의 성장을 동시에 이루어 Ag-NW를 합성하는 self-seeding법과 AgCl을 환원시켜 먼저 seed를 생성시킨 후 Ag-NW의 성장을 유도하는 Pre-seeding법을 비교 분석하였다. 우선 두 방법에서 control agent로 사용되는 Cl^- 의 존재는 wire 성장을 할 수 있는 decahedral 구조의 seed를 생성 시키는 데 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. self-seeding법에서 Ag-NW의 aspect ratio를 향상시키기 위하여 NaCl을 control agent로 첨가하여 생성되는 AgCl에 의해 Ag-NW의 합성이 이루어지는 것을 확인하였다. 합성 시 반응온도를 140°C , 150°C , 160°C , 170°C 로 조절하여 Ag-NW의 형상 및 수율의 변화를 확인하였을 때 160°C 에서 가장 효율적이었으며, Cl^- 이온이 포함된 여러 control agent 중 NaCl, KCl, CuCl_2 를 적용하였을 때, NaCl이 control agent로서 첨가 될 때 두께가 얇고 길이가 긴 Ag-NW를 생성시킬 수 있었다. 이 때 Ag-NW의 aspect ratio를 향상시킬 수 있는 추가적인 control agent인 KBr을 첨가하였고, NaCl 대비 KBr의 몰비를 0, 1.2, 2.3, 3.5로 조절하였고 KBr의 농도 증가에 따라 두께가 얇고 길이가 길어지는 Ag-NW를 합성할 수 있었으나 그 첨가량이 과량이 될 때 Ag-NW의 aspect ratio는 더욱 향상될 수 있었으나, 상대적으로 Ag-NP의 생성량이 늘어남으로써 효율적인 Ag-NW 합성이 이루어지지 않았다. Self-seeding 법에서 control agent로 NaCl을 사용하여 160°C 에서 합성하여 NaCl 대비 KBr 몰비를 2.3으로 하였을 때 두께가 약 30 nm, 길이는 20~25 μm 인 가장 이상적인 Ag-NW를 합성할 수 있었다. Control agent로 AgCl을 첨가한 pre-seeding법에서 Ag-NW의 형상에 변화를 주기 위한 인자로서 Ag^+ 의 공급속도를 조절하기 위해 AgNO_3 용액의 첨가속도를 조절하였고, Ag^+ 의 공급이 느려질수록 Ag-NW의 aspect ratio는 효율적이지 못하였다. AgCl 대비 KBr의 몰비를 조절하여 Ag-NW를 합성하였을 때, KBr의 농도가 높아질수록 self-seeding법에서와 같이 두께가 얇아지고 길이가 길어지는 것을 확

인하였다. 추가적인 실험으로 PVP의 분자량과 PVP/AgNO₃의 몰비를 0.5, 1.5, 4.5, 7, 10으로 변경하여 합성을 시도하였고, 그 몰비가 증가할수록 균일하고 aspect ratio가 향상된 Ag-NW를 얻을 수 있었으나 PVP의 농도가 과량이 될 때, Ag-NW의 생성률도 저하되는 것을 확인하였다. 이 때의 적정 PVP/AgNO₃의 몰비는 4.5였고, PVP/AgNO₃의 몰비를 0.5, 1.5, 4.5로 하여 PVP의 분자량을 55,000, 800,000으로 변경하여 합성하였을 때, 분자량이 800,000인 PVP를 적용하였을 때 보다 균일한 상태를 가지며 두께가 얇으며, 길이가 긴 Ag-NW가 생성되는 것을 확인하였다. Pre-seeding법에서 합성된 가장 양호한 상태의 Ag-NW는 두께가 50 nm, 길이가 15~20 μm 이었으며, self-seeding법과 비교하였을 때 Ag-NW의 aspect ratio가 좋지 못하였으며 합성 공정 또한 수월하지 못하였다. Self-seeding법으로 합성한 두께가 30 nm, 길이가 20~25 μm 일 때의 Ag-NW 분산 코팅액을 코팅하여 투명필름전극을 제조하였고, 물에 의한 세척 횟수가 증가함에 따라 Ag-NW의 표면에 흡착되어있던 PVP의 잔존량이 낮아짐에 따라 효율적인 전도성을 가지는 Ag-NW 투명전극필름을 제조할 수 있었고, 1 μm 이하의 두께에서 Meyer bar의 번호를 변경하여 두께를 증가시킬수록 전광선 가시광 투과율이 낮아지며, haze는 증가하였으나 면저항은 낮아지는 것을 확인하였다. Meyer bar #5번으로 코팅을 하여 Ag-NW의 투명전극필름의 전광선 투과율이 89.7%일 때, 2.7%의 haze, 약 112 Ω/\square 의 전기적 광학적 특성을 보였다 (PET haze 1.6% 기준).

V. Reference

- 1) Lewis, B. G.; Paine, D. C. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 22
- 2) Wu, Z. C.; Chen, Z. H.; Du, X.; Logan, J. M.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. *Science.* **2004**, *305*, 1273
- 3) Leterrier, Y.; Medico, L.; Demarco, F.; Manson, J.; Betz, U.; Escol, M, F.; Olsson, M.; Atamny, F. *Thin Solid Films.* **2004**, *460*, 156
- 4) Hu, L.; Hecht, D. S.; Gruner, G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5790
- 5) Dan, B.; Irvin, G. C.; Pasquali, M. *ACS Nano.* **2009**, *3*, 835
- 6) Cao, Q.; Zhu, Z. T.; Lemaitre, M. G.; Xia, M. G.; Shim, M.; Rogers, J. A. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 113511
- 7) Eda, G.; Lin, Y. Y.; Miller, S.; Chen, C. W.; Su, W. F.; Chhowalla, M. *App Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233305
- 8) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. *ACS Nano.* **2008**, *2*, 463
- 9) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183
- 10) Hong, W. J.; Xu, Y. X.; Lu, G. W.; Li, C.; Shi, G. Q. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1555
- 11) Ju, S.; Li, J. F.; Liu, J.; Chen, P. C.; Ha, Y. G.; Ishikawa, F.; Chang, H.; Zhou, C. W.; Facchetti, A.; Janes, D. B.; Marks, T. J. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 997

- 12) Lee, J. Y.; Connor, S. T.; Cui, Y.; Peumans, P. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 689
- 13) De, S.; Higgins, T. M.; Lyons, P. E.; Doherty, E. M.; Nirmalraj, P. N.; Blau, W. J.; Boland, J. J.; Coleman, J. N. *ACS Nano.* **2009**, *3*, 1767
- 14) Hu, L. B.; Gruner, G.; Gong, J.; Kim, C. J.; Hornbostel, B. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 093124
- 15) Hecht, D.; Hu, L.; Gruner, G. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 133122.
- 16) De, S.; Higgins, T. M.; Lyons, P. E.; Doherty, E. M.; Nirmalraj, P. H.; Blau, W. J.; Boland, J. J.; Coleman, J. N. *ACS Nano.* **2009**, *3*, 1767
- 17) Madaria, A. R.; Kumar, A.; Ishikawa, F. N.; Zhou, C. *Nano Res.* **2010**, *3*, 564
- 18) Govindaraj, A.; Satishkumar, B. C.; Nath, M.; Rao, C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 202
- 19) Tian, M.; Wang, J.; Kurtz, J.; Mallouk, T. E.; Chan, M. H. W. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 919
- 20) Sauer, G.; Brehm, G.; Schneider, S.; Nielsch, K.; Wehrspohn, R. B.; Choi, J.; Hofmeister, H. *Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3243
- 21) Huang, M. H.; Choudrey, A.; Yang, P. D. *Chem. Commun.* **2000**, 1063
- 22) Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U.; Ben-Yoseph, G. *Nature.* **1998**, *391*, 775
- 23) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Chem. Commun.* **2001**, 617

- 24) Reches, M.; Gazit, E. *Science*, **2003**, 300, 625
- 25) Huang, L.; Wang, H.; Wang, Z.; Mitra, A.; Bozhilov, K. N.; Yan, Y. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 61
- 26) Liu, S.; Yue, J.; Gedanken, A. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 656
- 27) Zhang, D.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2753
- 28) Caswell, K. K.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Nano Lett.* **2003**, 3, 667
- 29) Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, 2, 165
- 30) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figurelarz, M. *Solid State Ionics.* **1989**, 32, 198-205
- 31) Sun, Y.; Xia, Y. *Advanced Materials.* **2002**, 14, 833
- 32) Wiley, B.; Herricks, T.; Sun, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1733
- 33) Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4736
- 34) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Figurelarz, M. *MRS Bull.* **1989**, 14, 29
- 35) Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y.; *Nano Lett.* **2002**, 3, 165
- 36) Jiang, P.; Li, S. Y.; Xie, S. S. Gao, Y.; Song, Li. *Chemistry A European Journal.* **2004**, 10, 4817
- 37) Tang, X.; Tsuji, M*; Jiangc, P.; Nishioa, M.; Jang, S. M.; Yoon, S. H. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2009**, 338, 33
- 38) Goia, D. V. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 451

- 39) Korte, K. E.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 437
- 40) Hu, L.; Kim, H. S.; Lee, J. Y.; Peumans, P.; Cui, Y. *ACS Nano*. **2010**, *4*, 2955
- 41) Zhu, J. J.; Kan, C. X.; Wan, J. G.; Han, M.; Wang, G. H. *J. nanomaterials*. **2011**, *2011*, 7
- 42) Segala, K.; Dutra, R. L.; Oliveira, E. N. D.; Rossi, L. M.; Matos, J. R.; Paula, M. M. S.; Franco, C. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*
- 43) Mondragón, G. G.; Pérez, G. R.; Gutiérrez, C. E.; Mendoza, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16756
- 44) Chen, J.; Herricks, T.; Geissler, M.; Xia, Y. *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, *126*, 10854
- 45) Kim, S. K.; Moon, S. K.; Oh, S. G. *Korean Chem. Eng. Res.* **2004**, *42*, 727
- 46) Nguyen, V. N.; Nguyen, N. K. T.; Nguyen, M. T.; Nguyen, P. H. *International Journal of Materials and Chemistry*. **2012**, *2*, 75

감사의 글

학사 졸업 후 취업을 하고 우연히 기회가 닿아 3년 만에 부경대학교에 다시 복귀 하였고, 화학과에서 석사과정을 보내며 학위를 받을 수 있을 것이라 처음에는 생각하지 못하였습니다. 과연 이 새로운 환경에서 제가 잘해낼 수 있을까란 의문이 들어 여러 고민을 많이 했었습니다.

학사를 화학과에서 졸업하지 않았기 때문에 낯선 2년이 될 수도 있었지만 인사할 때마다 반갑게 맞아주신 화학과 교수님 이하 학생 여러분과 지난 2년 동안 화학과를 대학원생으로서 재학하며 전에는 배우지 못한 새로운 분야에 대한 지식 부족으로 배움과 실험에 있어 실수한 것에 대해 인내하며 지도해주신 지도교수님이신 김영일 교수님께 감사드립니다. 배움과 실험적인 부분에 있어 밝은 웃음으로 조언과 격려를 해주신 강용철 교수님, 그리고 세심하게 석사과정 연구주제에 대하여 같이 고민해주시고 새로운 방식으로 수업으로 지식이 확장될 수 있도록 지도해주신 곽민석 교수님께 감사드립니다. 그리고 자주 마주칠 기회가 되지 않아 직접적으로 몇마디 대화를 나눠보지 못한게 아쉬웠던 화학과 여러 교수님들께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 제가 다시 공부를 할 수 있게 학위 과정동안 전폭적인 지원을 해주신 (주)마프로 회장님, 사장님과 언제나 힘을 주신 장기원 이사님, 갈등을 하고 있을 때 저를 잡아주시며 항상 누구보다 고생하시는 곽준영 부장님과 회사에 자리를 비우게 될 때마다 그 빈자리를 메꾸어주시느라 고생하신 연구소 여러분 이하 관계자 여러분께 감사 인사드립니다.

언제나 긍정적인 미소와 함께 저를 챙겨주신 영희 선배님, 지금은 보기 힘들지만 묵묵하게 모든 질문에 친절하게 알려준 용태 선배님, 정신이 산만하여 놓치는 부분을 잘 챙겨준 희선이, 형님이라고 잘 위해준 종민이, 같은 학번 동기로서 유대감을 갖게 해주고 언제 술 한잔 하자고 2년 동안 말만 해서 미안한 술 잘먹는 도훈이, 이번 논문 작성 기간 동안 서로 의지가 될 수 있었던 하빈이, 대학원 동기 여러분들께도 고마움을 전합니다. 대학원을 적극 추천하시면서 힘들 때마다 걱정과 위로를 해주셨고 이 세상에 제가 존재할 수 있게 해주신 세상에서 제일 사랑하는 우리

아버지, 어머니, 항상 저보다 형 같으며 든든한 버팀목이 되어지는 꿈 같은 동생 현준이에게도 깊은 감사의 마음을 전합니다. 아직 부족한 점이 많지만 지난 2년의 학위 과정 동안 배운 지식을 토대로 더욱 노력을 하여 좀 더 발전할 수 있는 제가 되도록 하겠습니다.

