마이크로 구조 및 동유체력을 이용한 나노와이어 미세 정렬 및 프린팅 기법

정용원 · 서정목 · 이상근 · 권혁호 · 이태윤[†]

연세대학교 전기전자공학과

Directional Alignment and Printing of One Dimensional Nanomaterials Using the Combination of Microstructure and Hydrodynamic Force

Yongwon Chung, Jungmok Seo, Sanggeun Lee, Hyukho Kwon and Taeyoon Lee[†]

Nanobio Device Laboratory, School of Electrical & Electronic Engineering, Yonsei University,
134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(2013년 8월 19일 접수 : 2013년 10월 6일 최종수정 : 2013년 10월 7일 채택)

Abstract The printing of nanomaterials onto certain substrates is one of the key technologies behind high-speed interconnection and high-performance electronic devices. For the printing of next-generation electronic devices, a printing process which can be applied to a flexible substrate is needed. A printing process on a flexible substrate requires a low-temperature, non-vacuum process due to the physical properties of the substrate. In this study, we obtained well-ordered Ag nanowires using modified gravure printing techniques. Ag nanowires are synthesized by a silver nitrate (AgNO_3) reduction process in an ethylene glycol solution. Ag nanowires were well aligned by hydrodynamic force on a micro-engraved Si substrate. With the three-dimensional structure of polydimethylsiloxane (PDMS), which has an inverse morphology relative to the micro-engraved Si substrate, the sub-micron alignment of Ag nanowires is possible. This technique can solve the performance problems associated with conventional organic materials. Also, given that this technique enables large-area printing, it has great applicability not only as a next-generation printing technology but also in a range of other fields.

Key words Ag nanowires, micro-engraved Si substrate, hydrodynamic force, modified gravure printing.

1. 서 론

배선 기술은 로직 반도체 분야, 플래시 메모리, 동적 램(dynamic random-access memory)등의 메모리 분야, 전자소자의 패키징 분야 등 고속 배선을 필요로 하는 전자 소자 산업 전반에 필요한 핵심 기술 중 하나이다. 특히, 최근 요구되는 차세대 전자소자를 위한 배선 기술은 단순히 빠른 응답속도와 대면적화의 방향뿐만 아니라, 증강 현실 기술로 대표되는 유연성, 투명성, 입체화의 다양한 기능을 포함하는 방향으로 발전하고 있다.¹⁻⁶⁾ 따라서, 이러한 차세대 전자소자의 배선 공정을 위해서는 휘어지는 기판 위에 적용이 가능한 새로운 공정 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다. 휘어지는 기판 위로의 배

선 공정은 기판의 물리적 특성에 의해 저온 및 저진공 공정을 요구하며, 최근에는 이러한 특성에 가장 부합하는 액상 기반의 roll-to-roll 프린팅 공정이 가장 현실적인 대안으로 주목 받고 있다. 현재까지 액상 기반의 프린팅 공정은 주로 전도성 폴리머를 재료로 이용한 것이 주를 이루었으나,⁷⁻⁸⁾ 폴리머 재료가 가지는 낮은 전자 이동도(mobility), 낮은 내구성, 높은 요구 전압 등의 기술적 난제를 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 대면적 및 서브 마이크로 단위의 배선 프린팅을 위하여 마이크로 단위에 그쳤던 그라비아 프린팅(gravure printing) 기법을 변형하여 고밀도로 정렬된 Ag 나노와이어를 서브 마이크로 단위로 전사시키는 기술을 확보하였다. Ag 나노와이어의 합성 원리는

[†]Corresponding author

E-Mail : taeyoon.lee@yonsei.ac.kr (T. Y. Lee, Yonsei Univ.)

© 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.

질산은(AgNO_3)이 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)용액에서 환원되면서 생성된다. 합성된 수용액의 Ag 나노와이어는 삼각형으로 식각된 실리콘 기판 위에서의 증발과 정에서 동유체력(hydrodynamic force)을 통해 삼각형으로 식각된 부분 안으로 정렬되었으며, 식각된 실리콘 기판을 이용해 제작된 3차원 구조의 polydimethylsiloxane (PDMS)를 통해 정렬된 Ag 나노와이어의 전사가 원하는 기판 위로 가능함을 확인하였다. 본 연구에서 제안한 3차원 구조의 PDMS를 이용한 Ag 나노와이어 프린팅 기술은 기존의 유기물 기반의 낮은 소자 성능 문제를 해결하고 동시에 휘어지는 기판으로 대면적 인쇄를 가능하게 하기 때문에 차세대 배선 공정으로써 큰 가능성을 가지고 있으며, 다양한 응용 분야에도 적용이 가능할 것으로 예상된다.

2. 실험 방법

Ag 나노와이어 합성은 5 mL의 에틸렌 글리콜을 150 °C에서 1시간 가열한 후, 4 mM의 CuCl_2 가 들어있는 에틸렌 글리콜 80 μL 를 넣어준 뒤에 15분을 더 가열해준다. 이후, 0.147 M의 Polyvinylpyrrolidone(PVP)가 들어있는 에틸렌 글리콜 1.5 mL, 0.094 M의 AgNO_3 가 들어있는 에틸렌글리콜 1.5 mL을 순서대로 넣어준 뒤에 2시간동안 magnetic stirrer로 400 rpm에서 회전시키면서 2시간동안 가열해준다. 합성된 나노와이어용액을 아세톤, 메탄올, 정제수(D.I. water) 순으로 2000 rpm에서 원심분리하여 나노와이어를 정제한다. 정제된 나노와이어를 D.I water 10 mL에 100 mg/m^2 의 농도로 분산시킨다.

또한 합성된 Ag 나노와이어를 정렬시키기 위해 필요한 마이크로 구조의 Si 기판은 비등방성 식각을 통한 마이크로 구조의 Si 기판은 다음과 같이 제작되었다. 1.5 cm $\times$ 1.5 cm의 300 nm SiO_2 가 증착된 p-type Si 기판((100) 방향, 5-10 $\Omega\cdot\text{cm}$)을 아세톤, isopropyl alcohol(IPA), D.I. water을 이용하여 순차적으로 세정한다. 세정된 Si 기판에 photolithography와 reactive ion etching을 순서대로 진행하여 SiO_2 가 패터닝된 Si 기판을 얻을 수 있다. 이후, Si 기판의 (111)면의 비등방성 식각을 위해 30 % 수산화칼륨(KOH) 용액에 15 %의 IPA를 첨가한 후, 100 °C에서 30분간 가열해준다.

Ag 나노와이어를 원하는 기판에 전사시키기 위해 필요한 3차원 구조의 PDMS 몰드는 삼각형으로 식각된 Si 기판을 10 mM의 perfluorooctane sulfonate가 담긴 톨루엔(toluene)에 1시간 담근 후 180 °C에서 10분간 가열하여 톨루엔 잔여물을 증발시킨다. PDMS precursor와 curing agent를 10:1 비율로 섞은 후 패터닝된 Si기판 위에 부어준 후, 12시간 상온에 방치하여 1차 경화를 진행한다. 이

후, 70 °C에서 4시간 가열해준 뒤, PDMS와 Si기판을 분리하여 PDMS몰드를 제작한다. 이 PDMS를 Ag 나노와이어가 정렬된 Si 기판과 적절한 높이에서 접촉시키면 PDMS 구조의 끝부분으로 정렬된 나노와이어들이 전사되며, 이후 전사할 다른 기판에 에폭시(SU-8 2002, Microchem)를 4000 rpm에서 60초간 스핀코팅 해주어 2 μm 두께의 필름을 형성한다. 전사할 기판을 90 °C에서 1분 경화시켜준 뒤에 나노와이어가 정렬된 마이크로 구조의 PDMS를 뒤집어서 전사할 기판과 평행하게 올려 놓는다. 이후, 90 °C를 유지한 채 5분간 다시 경화시켰다가 떼어내면, PDMS에 있는 정렬된 Ag 나노와이어가 성공적으로 원하는 기판에 전사된다.

정렬 및 전사된 Ag 나노와이어는 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JEOL JSM-6360) 와 디지털 카메라(ARTCAM 300MI)가 장착된 optical microscope(OM)를 통해 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

1 차원의 금속 나노물질은 고유의 전기적, 광학적, 열적, 촉매적 성질 때문에 많은 연구들이 행해지고 있다.⁹⁻¹⁷⁾ 본 연구에서는 금속 나노물질 중에 전기전도성이 뛰어나고 수용액 상태의 대량 합성이 가능한 Ag 나노와이어를 합성하여 이를 정렬 및 프린팅하였다. Ag 나노와이어를 합성하기 위해서 AgNO_3 를 에틸렌 글리콜을 환원제로 이용하여, Ag로 환원하는 polyol 합성법을 이용하였다.¹⁸⁾ 이 때, PVP는 환원된 Ag의 {100} 면에만 흡착되어 Ag의 비등방성 성장을 하게 만드는 capping agent 역할을 하며, CuCl_2 의 Cl^- 이온은 정전기적으로 처음 생성된 Ag seed를 안정화시키며, Ag^+ 이온들을 AgCl 나노결정으로 환원시키는데 도움을 준다. 이 Ag^+ 이온들의 감소는 기존의 방법에서의 주사기펌프처럼 일정하게 Ag^+ 이온들이 공급되게 하여 효과적으로 나노와이어가 자랄 수 있게 하며, 또한 나노와이어 성장에 필요한 Ag seed를 열역학적으로 안정되게 만들어, 높은 산출량의 나노와이어를 합성할 수 있게 된다. 또한, CuCl_2 의 Cu^{2+} 이온은 Ag seed에 흡착된 산소 원자들을 효과적으로 제거하여, Ag 나노와이어의 성장을 돕는 역할을 한다. 기존의 연구에서는 산소없이 아르곤 분위기에서 나노와이어를 합성하여, 산소의 유무에 따른 나노와이어의 지름이 줄어든 것을 확인하였는데,¹⁹⁻²⁰⁾ 이를 통해 Cu^{2+} 이온들이 Ag 표면의 산소를 효과적으로 제거하여 Ag seed의 비등방성 성장이 효과적으로 일어나 높은 aspect ratio의 Ag 나노와이어를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 1(a)는 합성된 나노와이어의 scanning electron microscope(SEM) 사진을 나타내고 있다. Fig. 1(b)는 합성된 나노와이어 길

Fig. 1. (a) FE-SEM images of synthesized Ag nanowires on Si substrate. (b) Statistical distribution of Ag nanowires length. (c) Statistical distribution of Ag nanowires diameter.

Fig. 2. (a) The fabrication process of micro-engraved Si substrate. (b) Top view of micro-engraved Si substrate using OM. (c) Cross view of micro-engraved structure using FE-SEM.

이의 분포를 보여주며, Fig. 1(c)는 합성된 나노와이어 지름의 분포를 나타낸다. 합성된 나노와이어의 길이는 $24.5 \pm 19.1 \mu\text{m}$ 이며, 지름은 $103 \pm 25 \text{ nm}$ 이다. 그리고 합성시간을 조절해주면 원하는 길이의 Ag 나노와이어를 합성할 수 있으며 길이가 짧아질수록 길이의 분산도는 줄어든다.

Fig. 2(a)는 마이크로 구조의 Si 기판을 만드는 모식도이다. 세정된 기판에 photolithography를 통해 선 폭이 5 μm인 photoresist 패턴을 완성한다. 이후, CHF₃, O₂기체

를 이용하여 SiO₂가 노출된 부분만 선택적으로 수직식각한다. 이때 photoresist 패턴은 reactive ion etching의 마스크 역할을 해주며, O₂ 기체는 수직방향으로의 비등방성 건식식각 효율을 높이는 역할을 한다. 이렇게 SiO₂가 패터닝 된 Si 기판을 IPA가 첨가된 KOH 수용액에 넣고 가열하면 습식식각을 통해 마이크로 구조의 Si 기판을 제작할 수 있다. KOH에 의한 Si 기판의 식각속도는 orientation마다 다른데, (100) 방향이 (111) 방향에

비해 400배정도 빠르다. 이로 인해, (100) 방향의 Si 기판에서는 삼각형모양으로 식각되어 마이크로 구조의 Si 기판을 제작할 수 있다. 만일 KOH에 의한 식각시간을 증가시키면, 삼각형의 홈구조 모양은 유지되나, 홈의 폭이 점점 증가하게 되어, 정렬의 해상도가 감소하기 때문에 식각시간 최적화가 필요하다. 또한 습식식각 중 IPA는 Si 기판의 표면 거칠기를 완화시켜 Si 기판을 굳게 식각 해주는 역할을 하기 때문에 넣어준다. Fig. 2(b)는 마이크로 구조의 Si 기판을 윗면으로 본 OM사진이며, Fig. 2(c)는 Si 기판의 마이크로 구조 하나를 옆면에서 확대하여 본 SEM 사진이다. 삼각형 홈의 기울기는 54.7° 로 (111) 방향과 (100)방향의 식각 속도에 의한 차이로 생긴 것임을 알 수 있다.

기존의 연구를 통해 합성된 Ag 나노와이어는 극성이 높은 물질을 나노와이어의 용매로 했을 때, 정렬도가 높아짐을 확인하였으며,²¹⁾ Ag 나노와이어를 D.I. water에 분산시켜 삼각형으로 식각된 Si 기판에 용액을 떨어뜨린 뒤, 상온에서 용액이 증발할 때까지 기다려준다. 일반적으로 용액의 증발 방식은 용액 및 기판표면의 극성, 기판 표면의 구조, 용액의 증발속도 등 여러가지 요인에 의해 결정된다. 물방울의 평평한 기판에서의 증발방식에는 크게 두 가지가 있는데, 첫번째 방식은 물방울과 기

판의 접촉영역은 유지된 채, 물과 기판 사이의 접촉각이 줄어드는 pinned contact mode, 두 번째 방식은 물과 기판 사이의 접촉각은 유지된 채 접촉영역이 줄어드는 depinned contact mode가 있다. 실제로 증발은 이 두 가지 방식이나, 혼합된 형태로 일어나게 되며, 이 혼합된 방식은 pinned contact mode이다가 특정 임계값까지 접촉각이 낮아지면 depinned contact mode로 변환된다.²²⁻²³⁾ 본 실험에서는 친수성을 띄는 물을 용매로 사용했으며, 물방울이 증발하면서 pinned contact mode가 주요하게 일어나게 된다. 이 pinned contact mode에서는 용액이 증발함에 따라 표면과 용액의 접촉각이 감소한다. 그로 인해 용액이 기판의 홈으로 이동하게 되는 동유체력이 유발되며, 나노와이어 용액은 Si 기판의 삼각형 홈으로 들어가 정렬된다.

Fig. 3(a)는 용액이 증발한 뒤에 Si 기판 위에 정렬되어 있는 나노와이어의 SEM 사진을 나타내며, Fig. 3(b)는 정렬되어 있는 나노와이어를 좀더 높은 배율에서 관찰한 SEM 사진이다. 사진들에서 볼 수 있듯이 Ag 나노와이어들은 라인패턴의 홈구조에 선택적으로 정렬되며, 홈구조로의 정렬 선택도는 85 %정도로 매우 높았다. 남은 15 %의 정렬되지 않은 Ag 나노와이어를 제거하기 위하여 PDMS precursor와 curing agent를 5:1 비율로 섞어

Fig. 3. (a) FE-SEM images of the aligned Ag nanowires on micro-engraved Si substrate. (b) High resolution SEM image of a highly aligned NW array at the microengraved structure (c) OM image of well aligned Ag nanowires after removing excessive nanowires using PDMS stamp. (d) A statistical distribution of Ag nanowire alignment by measuring angle between Ag nanowires and micro-engraved pattern.

경화시킨 PDMS stamp를 Ag 나노와이어가 정렬된 기판에 100 mN 정도의 힘을 일정하게 가하여 접착시켰다가 떼어낸다. 접착시킬 때 힘을 지나치게 세게 가하면 기판에 정렬된 Ag 나노와이어도 붙어 나올 수 있으므로 힘 조절이 중요하다. Fig. 3(c)는 PDMS를 이용하여 홈 바깥에 붙어있는 불필요한 나노와이어를 제거한 뒤의 Si 기판의 OM 사진을 나타낸다. Fig. 3(d)는 정렬되어 있는 나노와이어와 기판 라인패턴과의 각도를 측정하여 정렬도를 그래프로 나타낸 것이다. 80 % 정도의 나노와이어들이 $|\theta| < 30^\circ$ 로 아주 높은 정렬도를 보였다.

본 연구에서는 평평한 PDMS로 마이크로 단위로 전사했던 기존방법을 변형하여 PDMS 몰드에 마이크로 구조를 주어 Ag 나노와이어의 전사해상도를 향상시켰다. 삼각형으로 식각된 Si 기판으로 마이크로 구조의 PDMS를 제작하려면, PDMS와 Si 기판 사이의 접착력이 강해 기판 홈의 가장 깊은 부분이 탈락되지 않는다. 이를 보완하기 위해 self-assembled monolayer coating을 통해 Si 기판과 PDMS사이의 접착력을 낮춰주어 PDMS와 기판을 구조의 변형없이 성공적으로 분리할 수 있다. Fig. 4(a)는 삼차원 구조의 PDMS를 이용하여 Ag 나노와이어가 정렬된 마이크로구조의 Si 기판으로부터 유리기판에 전사하는 방법을 나타낸 모식도이다. 마이크로 구조의 Si 기판을 이용하여, 삼차원 구조의 PDMS를 제작하고, 이

PDMS를 Ag 나노와이어가 정렬된 Si 기판과 적절한 높이에서 접촉시키면 PDMS 구조의 끝부분으로 정렬된 나노와이어들이 전사되며 이것을 에폭시 층을 이용하여 원하는 다른 기판에 전사할 수 있다. Fig. 4(b)는 정렬된 Ag 나노와이어들이 PDMS 마이크로 구조의 윗부분에만 성공적으로 전사됨을 보여주는 OM 사진이다. 이후, 전사할 기판에 2 μm 두께의 에폭시 층으로 코팅해준 뒤에 Ag 나노와이어가 정렬된 마이크로구조의 PDMS를 가열해주는 상태에서 접착시켰다가 떼어내면 에폭시에 의한 Ag 나노와이어의 접착력이 PDMS와의 접착력보다 크기 때문에 Ag 나노와이어가 다른 기판에 전사된다. Fig. 4(c)에서 확인할 수 있듯이 서브 마이크로미터의 해상도를 갖는 나노와이어 전사가 가능함을 알 수 있다. 또한 이렇게 전사된 기판에 silver paste를 전극으로하여 약 1 cm 간격을 띄운 채, 저항을 측정했을 때, 1.78 M Ω 정도로 다소 높은 저항을 가졌으나, 이것을 N₂ 분위기에서 200 $^\circ\text{C}$ 에서 10분 annealing 해주었을 때, 34 k Ω 로 낮아짐을 확인 할 수 있었다. 추후, 전사기법의 최적화를 통해 더 낮은 저항을 얻을 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 일정한 지름을 갖는 Ag 나노와이어를

Fig. 4. (a) Schematics of transferring Ag nanowires to other substrate using micro-structured PDMS. (b) OM image of transferred Ag nanowires on PDMS. (c) OM image of Ag nanowires transferred to other substrate in submicro scale.

합성하고 이를 이용하여 마이크로 구조의 Si 기판에서 증발시켜 나노와이어를 정렬하는 방법에 대하여 소개하였다. 균일한 지름과 높은 생산성의 Ag 나노와이어를 polyol 방법을 통해 합성하였다. 합성된 나노와이어를 극성이 높은 수용액에 분산시키고 photolithography, reactive ion etching, 습식식각을 통해 제작된 마이크로구조의 Si 기판 위에서 증발시키면 용액이 증발함에 따라 표면과 용액의 접촉각이 감소하게 되며, 그로 인해 용액이 기판의 홈으로 이동하게 되는 동유체력이 유발되어 마이크로 구조 안으로 85 % 이상의 Ag 나노와이어가 선택적으로 정렬됨을 확인하였다. 정렬된 Ag 나노와이어들을 다른 기판에 전사하기 위해 기존의 평평한 PDMS로 전사하는 방법을 변형하여, PDMS에도 마이크로 구조를 주어, Ag 나노와이어가 정렬된 Si 기판으로부터 PDMS의 마이크로 구조 끝부분으로 나노와이어들을 정렬된 상태로 전사하였으며, 이것을 원하는 다른 기판으로 나노단위의 전사가 가능함을 증명하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 IT산업원천기술개발사업(10041041, TFT 백플레인을 위한 비진공, 비노광 5 μm 급 Cu interconnect 기술개발)으로 지원받아 수행되었습니다.

References

1. S. Hong and S. Myung, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 207 (2007).
2. W. Lu and C. M. Lieber, *Nat. Mater.*, **6**, 841 (2007).
3. F. Xu, W. Lu and Y. Zhu, *ACS Nano*, **5**, 672 (2011).
4. Y. Sun and J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **4**, 1953 (2004).
5. M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang and J. R. Heath, *Nat. Mater.*, **6**, 379 (2007).
6. A. J. Baca, J. H. Ahn, Y. Sun, M. A. Meitl, E. Menard, H. S. Kim, W. M. Choi, D. H. Kim, Y. Huang and J. A. Rogers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5524 (2008).
7. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
8. J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, **3**, 171 (2004).
9. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and Y. Yan, *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
10. J. Chen, B. J. Wiley and Y. Xia, *Langmuir*, **23**, 4120 (2007).
11. J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435 (1999).
12. J. I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, N. Garcia, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek and H.-P. Cheng, *Science*, **267**, 1793 (1995).
13. Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu and C. M. Lieber, *Nature*, **430**, 61 (2004).
14. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science*, **261**, 1316 (1993).
15. B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Bolard, *Nat. Mater.*, **4**, 525 (2005).
16. E. C. Walter, K. Ng, M. P. Zach, R. M. Penner and F. Favier, *Microelectron. Eng.*, **61**, 555 (2002).
17. C. J. Murphy, T. K. Sau, A. Gole and C. J. Orendorff, *MRS Bull.*, **30**, 349 (2005).
18. K. E. Korte, S. E. Skrabalak and Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, **18**, 437 (2008).
19. C. T. Campbell, *Surf. Sci.*, **157**, 43 (1985).
20. F. B. de Mongeot, A. Cupilillo, V. Valbusa and M. Rocca, *Chem. Phys. Lett.*, **270**, 345 (1997).
21. J. M. Seo, H. I. Lee, S. A. Lee, T. I. Lee, J. M. Myoung and T. Y. Lee, *Small*, **8**, 1614 (2012).
22. R. G. Picknett and R. Bexon, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 336 (1977).
23. H. Z. Yu, D. M. Soolaman, A. W. Rowe and J. T. Banks, *ChemPhysChem.*, **5**, 1035 (2004).