

# 저온 형성 가능한 「졸겔 ZnO / 은 나노선」 복합 투명전도막

신원중 · 김보석 · 문찬수 · 조원기 · 백승재\*

한경대학교, 전기전자제어공학과, 경기도 안성시, 456-749

## Low Temperature Processed Transparent Conductive Thin Films Based on Sol-Gel ZnO / Ag Nanowire

Won-Jung Shin · Bo Seok Kim · Chan-Su Moon · Won-Ki Cho · Seung Jae Baik\*

Department of Electrical, Electronic, and Control Engineering, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do, 456-749, Korea

**ABSTRACT:** We propose a low temperature sol-gel ZnO/Ag nanowire composite thin film to fulfill low temperature and low cost requirements, which are essential criteria in future flexible electronic devices. In this proposed thin film, Ag nanowire plays the role of electrical conduction, and sol-gel ZnO provides a structural medium with a high visible transmittance. Low temperature restriction in the sol-gel fabrication process prevents sufficient oxidation of Zn acetate precursors, which were solved by a post-coating treatment with ultraviolet light irradiation. Composite thin film formation was performed by spin coating methods with a mixed precursor solution or in a sequential manner. We obtained an average visible transmittance larger than 85% and a sheet resistance smaller than  $50\Omega/\text{sq}$ . After optimization in a fabricated composite transparent conductive thin film with the thickness around 100 nm. Similar experimental demonstration in a flexible substrate (polyethyleneterephthalate) was successful, which implies a promising application opportunity of this technology.

**Key words:** ZnO, Low temperature, Ag nanowire, Flexible substrate

### 1. 서론

투명전도막은 태양전지<sup>1)</sup>, 디스플레이<sup>2)</sup>를 비롯한 대면적 전자소자 분야의 핵심 소재로서 이용되고 있으며, 이 기술의 미래 연구개발 과제는 재료비 절감과 유연내구성의 확보로 요약 가능하다. 기존의 대표적인 투명전도막 재료인 ITO (indium tin oxide,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) 박막의 경우 원재료 중 하나인 인듐(In)의 희귀성 때문에 재료비 절감이 어렵다. 한편 최근 대두되고 있는 유연 전자 소자 기술<sup>3-5)</sup>의 구현에 있어 기존 ITO 박막은 재료자체의 유연 내구성 한계 때문에 유연 전자소자의 투명 전극으로 적용하기에 부적합하다<sup>6)</sup>. 따라서 원재료와 제조 비용의 절감 및 재료의 유연 내구성 확보를 위한 소재 구조 및 제조법의 연구개발이 미래의 대면적 전자소자 분야의 발전에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 또 하나의 대표적인 투명전도막 소재인 ZnO는 주로 태양광 분야에서만 제한적으로 응용 되지만 ITO 보다 원재료의 가격이 낮은 장점이 있어<sup>7)</sup> 유

연 전자소자용 투명전도막으로 적합한 소재이다. ZnO의 상용 제조 방법은 스퍼터법(sputtering)<sup>8)</sup> 또는 화학기상증착법(chemical vapor deposition)<sup>9)</sup>과 같은 진공증착법이 일반적이다. 하지만, 미래 대면적 전자소자로의 광범위한 응용을 위해서는 제조 가격을 감소시킬 수 있는 졸겔(Sol-Gel) 방법<sup>15)</sup>을 적용한 개발이 타당하다. 졸겔 방법에 의한 ZnO 박막의 전기적 특성은 결정성에 좌우되고, 따라서 충분한 결정 성장을 확보하기 위해 500°C 이상의 고온 공정이 필수적이다<sup>10-14)</sup>. 이는 PET (polyethyleneterephthalate)와 같은 고분자 기판을 사용하는 유연 전자소자 분야에 적용하기에 적합하지 않다. PET 기판의 녹는점이 250°C 가량인 점을 고려할 때, 졸겔 ZnO를 이용한 공정 온도는 200°C 미만으로 제한되어야 한다. 본 논문에서는 200°C 미만의 공정온도 제약 조건하에서 졸겔 ZnO를 기반으로 한 투명전도막 구조 및 공정 방법을 제안하고자 한다. 이 때 저온 졸겔 ZnO 재료의 불완전한 산화물 조성을 보완하기 위해 대기 중 자외광 처리법을 적용하였고, 전극 품질의 전기 전도 특성을 얻기 위하여 은 나노선(Ag nanowire)을 전기전도 매개물질로 사용하는 복합막 형태의 구조의 제조법을 연구하였다.

\*Corresponding author: sjbaik@hknu.ac.kr

Received July 28, 2014; Revised August 18, 2014;

Accepted August 18, 2014

## 2. 실험방법

### 2.1 코팅용 원료 준비

코팅용 ZnO 원료는 다음과 같이 제조하였다. 먼저 Zinc Acetate Dihydrate (ZAD)를 2-Methoxyethanol에 0.4 mol/L의 농도로 용해시킨 후 첨가제로 Monoethanolamine (MEA)를 혼합하였다<sup>15)</sup>. 다음으로 Al 도핑을 위해 AlCl<sub>3</sub>를 첨가하였고, 이 때 Zn에 대한 Al의 농도는 1.5 at.%였다<sup>16)</sup>. 이어서 60°C 온도에서 1~2시간 동안 교반 하였다. 은 나노선은 문헌에 보고된 polyol 방법으로 합성하였다<sup>17-19)</sup>. 은 나노선은 성장 시간에 따라 10~20 μm의 길이를 가지며 직경은 약 40~60 nm의 크기로 형성되었다.

### 2.2 코팅 및 측정

박막 코팅 실험에는 소다라임 글래스(soda lime glass 0.7T) 기판과 PET 기판을 사용하였고, 아세톤(acetone)과 초순수(deionized water)에 각각 10분씩 세척한 후 20분간 자외선/오존(UV/Ozone) 처리하였다<sup>15,19)</sup>. 졸겔 ZnO와 은 나노선 복합막의 효과적인 코팅 방법을 찾기 위해 두 가지 방식의 스핀 코팅 방법을 실험하여 비교하였다. 첫 번째 방법은 일괄 코팅법으로서 Fig. 1(a)에 도시된 것과 같이 코팅용 ZnO 원료에 은 나노선이 분산된 용액을 1:1~2의 비율로 섞어 한 번에 스핀 코팅 하는 방법이다. 두 번째 방법은 순차 코팅 법으로서 Fig. 1(b)에 도시된 바와 같이 아래 ZnO층, 은 나노선층, 위

ZnO층을 순차적으로 스핀코팅 하는 방법이다. 이 때 아래 ZnO층 형성을 위해 ZnO 원료를 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅 후 140°C에서 10분간 열처리 건조하고, 이 과정을 총 3번 반복한다<sup>15)</sup>. 이어서 자외선/오존 처리를 상온에서 20분간 진행하였다. 은 나노선의 경우 500 rpm에서 50초간 스핀 코팅 후 140°C에서 5분간 건조하는 과정을 5번 반복하였다. 마지막으로 위 ZnO층 형성을 위해 아래 ZnO 층 복합 투명전도막 제조 후 SEM (Scanning Electron Microscopy)과 광학현미경으로 박막의 단면 및 표면을 관찰 하였고, 면저항 측정을 위해 네점탐침법(4-point-probe), 박막의 광투과도 측정을 위해 자외선/가시광/근적외선 분광 강도계(UV/Vis/NIR spectrophotometer)를 이용하였다. 또한 화학양론 분석을 위해 엑스선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)을 사용하였고, 이 때 C1s의 합리적인 분석을 위하여 분석 챔버 내에서 표면 탄소를 제거하기 위한 표면 스퍼터링 공정을 진행하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 저온 ZnO의 조성 제어

200°C 미만의 저온에서 형성한 졸겔 ZnO 박막은 충분한 산화반응의 부족으로 Zn, 산소(O) 이외에 상당한 양의 탄소(C)가 공존하는 불안정한 화합물로 볼 수 있다<sup>20)</sup>. 이것은 저온형성 졸겔 ZnO 박막이 통상의 ZnO 보다 큰 저항성을 나

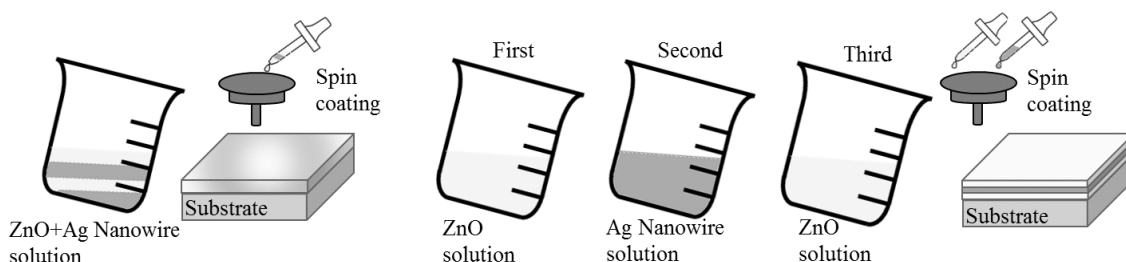


Fig. 1. 본 연구에서 시도한 졸겔 ZnO/은 나노선 복합막의 두가지 스핀 코팅 방법 (a) 일괄코팅법(b) 순차코팅법

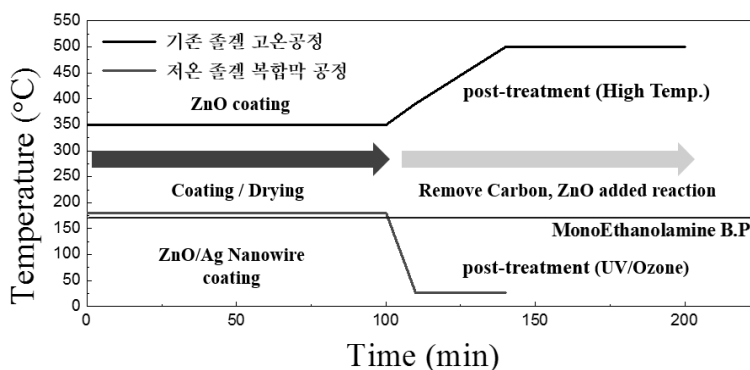
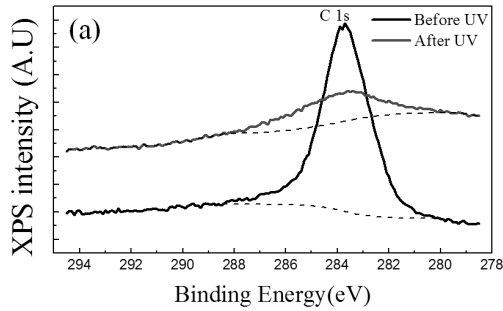
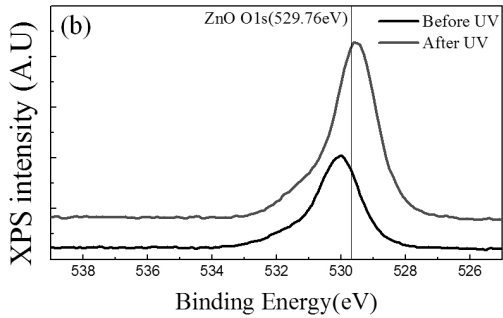


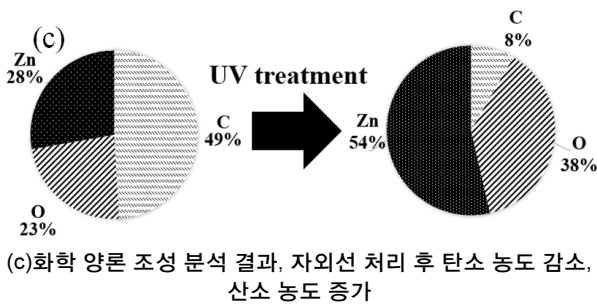
Fig. 2. 통상의 졸겔 ZnO 형성 방법과 본 연구의 저온 복합막 공정의 공정 온도 비교 그림



(a) XPS C 1s 신호 비교 (점선은 각각 값의 배경 기준 값)



(b) XPS O 1s 신호 비교



(c) 화학 양론 조성 분석 결과, 자외선 처리 후 탄소 농도 감소, 산소 농도 증가

Fig. 3. 오존처리 전후 XPS 비교 분석

타법을 함의한다. 저온 졸겔 ZnO 박막의 조성 분석을 위하여 엑스선 광전자분광 분석을 하였다. C1s와 O1s의 분광 데이터가 Fig. 3(a), (b)에 도시되어 있다. 이것들과 Zn2p 분광 데이터를 분석한 결과 Fig. 3(c)에 도시된 것과 같은 화학양론 분석 결과를 얻을 수 있다. 건조 공정만을 거친 저온 졸겔 ZnO 박막의 49%는 탄소로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이렇게 형성된 박막의 비저항은 730 Ω·cm로 측정되었다. 박막 안에 혼재되어 있는 탄소는 박막의 전기 전도 특성을 저하시키는 역할을 할 것으로 예측되고, 따라서 저온 졸겔 ZnO를 전극의 일부로 사용하는 것은 부적절하다고 판단된다. 한편 저온 졸겔 ZnO 제조 후 자외선 처리를 하게 되면 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 C1s 결합에너지 피크가 감소함을 확인할 수 있고, 조성 분석 결과 자외선 처리 후 탄소의 조성 비율이 8%로 대폭 감소하였음을 확인할 수 있다. 그리고 비저항은 400 Ω·cm로 감소된걸 측정하였다. 또한 Fig. 3(b)에 나타난 O1s 분광 데이터에서 자외선 처리 전후의 피크 이동을 관찰 할 수 있다. 유기물의 C-O 결합에서 O1s 피크는

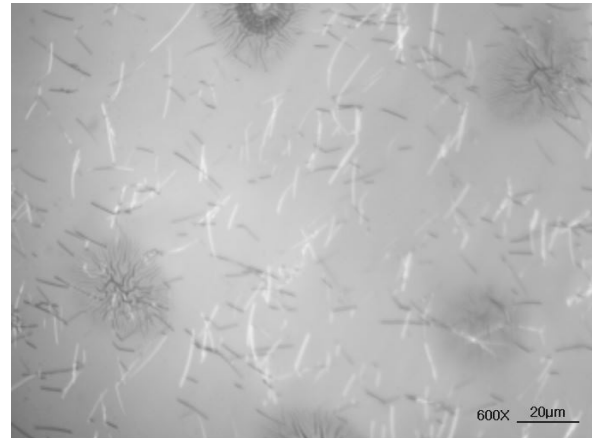


Fig. 4. 졸겔 ZnO/은 나노선 복합막 광학현미경 이미지 (배율: 600배)

531-532eV를 형성하고 금속산화물의 O1s 피크는 529-530eV를 형성한다. 자외선 처리 전후 O1s 피크는 자외선 처리 전연 유기물 결합에서의 피크가 강세를 보이고 자외선 처리 후에는 금속산화물 결합에서의 피크가 더욱 커짐을 관찰 할 수 있었다<sup>21)</sup>. 특히 자외선 처리 후 ZnO O1s 결합에너지인(529.76eV)에 좀더 가깝게 이동한 것을 보았을 때 박막의 산화상태가 자외선 처리 후 증가된걸 알 수 있다<sup>22)</sup>. 본 실험에서도 자외선 처리를 통한 추가 산화 반응이 일어난다는 것을 확인하였다. 요약하면 대기 중 자외선 처리는 저온 졸겔 ZnO 박막의 산화 반응을 저온에서도 효과적으로 촉진시키며, 결과적으로 박막 내 탄소 농도를 감소시켜 전기전도 특성을 개선할 수 있는 방법으로 적용 가능하다는 것이 확인 되었다.

### 3.2 ZnO/은 나노선 복합막

저온 건조 후 자외선 처리한 졸겔 ZnO 박막의 비저항 400 Ω·cm은 문헌상에 보고된 고온 졸겔 ZnO의 비저항 10<sup>-3</sup> Ω·cm보다 매우 높은 값이며 전극 재료로 사용하기에 부적합하다. 이것은 근본적으로 ZnO의 전도 특성을 좌우하는 높은 결정성의 확보가 저온에서 불가능한 것에 기인한다. 서론에서 언급한 바와 같이 본 논문에서는 전기 전도 특성이 우수하고 광 투과를 보장하는 은 나노선과 복합막을 형성하여 평가하였다.

#### 3.2.1 일괄 코팅 ZnO/은 나노선 복합막

일괄 코팅 방법으로 코팅을 진행하게 되면 실험방법이 매우 간단해지는 장점이 있다. 하지만 이 방법은 스핀코팅의 특성상 재료의 대부분이 손실되기 때문에 은 나노선 용액의 농도를 상승시켜 실험한 조건에서도 은 나노선의 박막 내 농도를 높이기 어려운 특징이 있다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 대부분의 코팅 실험에서 박막 내 은 나노선의 밀도가 낮게

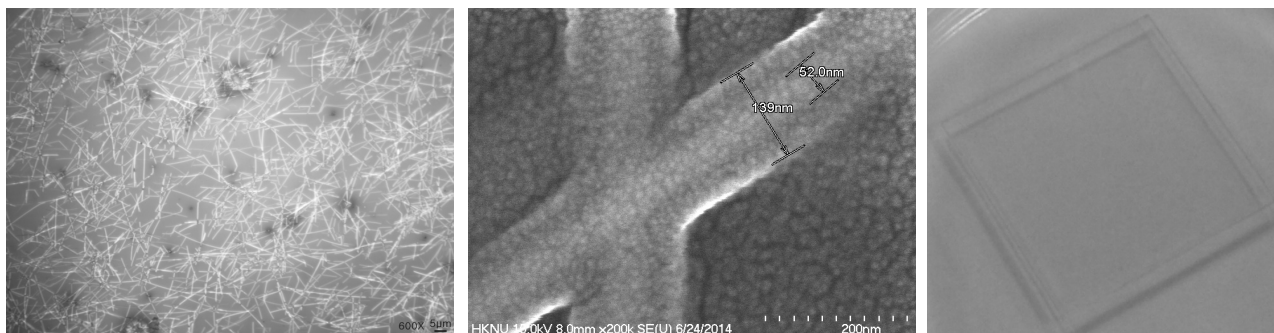


Fig. 5. 순차 코팅 ZnO/은 나노선 복합막의 (a) 광학현미경 (b) SEM (c) 스냅샷 이미지

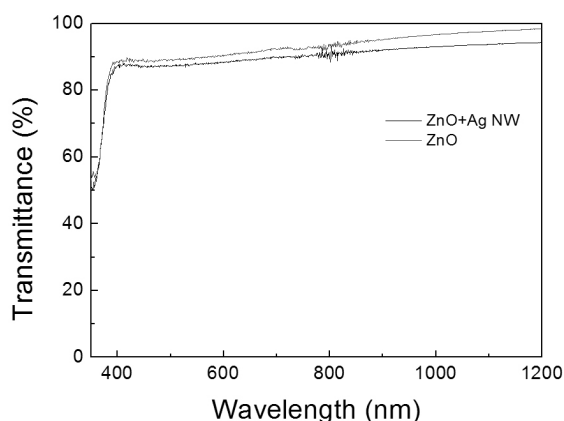


Fig. 6. 졸겔 ZnO/은 나노선 복합막과 졸겔 ZnO 단일 박막의 광투과도 비교

나타난다. 이 방법은 낮은 면저항을 가지는 복합막 형성에 적합하지 않은 것으로 판명되었으나, 코팅 방법을 스핀 코팅 이 아닌 스프레이 코팅을 사용할 경우 유리 할 가능성이 있다.

### 3.2.2 순차 코팅 ZnO/은 나노선 복합막

순차 코팅 방법은 코팅 횟수가 증가하게 되고 단점이 있지만 박막 내 은 나노선의 분포 밀도를 제어하기 용이한 장점이 있다. 이 때 아래 ZnO 층 위에 은 나노선을 스핀 코팅 시 은 나노선과 ZnO의 접착 특성이 코팅의 균일도와 분포 밀도를 제어하는 데 있어 중요한 변수이다. 은 나노선은 극성용매인 메탄올(Methanol)에 분산되어 있고, 친수성 표면에서 좋은 접착력을 가진다. 이러한 접착 특성을 얻기 위한 표면 개질 방법으로서 ZnO 표면에 자외선 처리 또는  $O_2$  플라즈마 처리하는 방법이 있다. 본 연구에서는 자외선 처리법을 적용하였다. 이러한 방법으로 순차코팅한 ZnO/은 나노선 복합막의 면저항은 30~300  $\Omega$ /sq.의 값을 가진다. Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 은 나노선이 충분히 높은 밀도로 분포하고, Fig. 5(b)에 나타난 것과 같이 은 나노선 간의 접합면이 용접되어 있는 형상을 관찰할 수 있다. 이러한 형상들은 위에 기술한 순차코팅 방법으로 전기전도 특성이 우수한 투명전도막을 제

조하는 것이 가능함을 보여주는 근거로 볼 수 있다. 그리고, Fig. 5(c)에 보이는 것과 같이 가시광 투과도가 충분히 높음을 확인할 수 있으며, Fig. 6에 나타난 것과 같이 가시광 영역에서 85% 이상 투과도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 저온 졸겔 ZnO 단일 박막과 비교하였을 때 약 3% 가량의 투과도 저하가 확인 되는데, 이는 은 나노선에 의한 광흡수 손실로 볼 수 있다.

### 3.3 PET 기판 적용

이렇게 형성된 복합막을 유연한 기판인 PET 기판에서 적용 시 충분한 저온으로 형성할 수 있기에 적합하다. 하지만 PET기판에서는 표면의 거칠기가 유리기판에 비해 거칠어 위의 실험 조건으로는 깔끔하게 코팅이 되지않는다. PET기판에서 코팅 시 중요한 것은 표면 개질을 통한 거칠기 개선과 용액과의 성질을 맞추어 코팅이 용이하게 되는 것이 요점이다. 이렇게 PET기판에서 실험을 진행하였을 때 면저항 값은 약 130  $\Omega$ /sq. 가량으로 측정되었다.

## 4. 결론

미래 대면적 유연 전자 소자의 핵심 요소 기술인 저온, 저투명전도막 기술로서 저온 졸겔 ZnO와 은 나노선을 복합한 투명전도막을 제안하고 공정 방법을 연구하였다. 유연 전자 소자의 투명 전극으로 적용하기 위해서 공정 온도는 200°C 미만으로 제한된다. 이에 따라 졸겔 ZnO의 화학양론적 조성 확보 및 전극 품질의 전기전도 특성 확보를 주요 해결 과제로 판단하였다. 연구 결과 저온 졸겔 ZnO의 화학양론적 조성은 자외선 후처리를 통해 확보 가능함을 확인할 수 있었고, 전극 품질의 전기전도 특성은 은 나노선과 복합 박막을 형성함으로써 달성 가능함을 보였다. 그리고, 스핀 코팅 방법에 의해 복합막을 형성할 때 순차적 코팅 방법이 효과적임을 보였다. 최종적으로 가시광 투과도가 85% 이상, 면저항이 50  $\Omega$ /sq. 이하인 100 nm 내외의 두께를 가지는 졸겔 ZnO/은 나노선

복합 투명전도막을 구현하였다. 이러한 구조와 공정 방법은 PET 기판 위에서도 구현 가능성을 확인하였다. 향후 내구성 및 안정성 측면에서의 추가 연구개발이 보장된다면 미래 대면적 유연 전자소자에 응용 가능한 유망한 핵심 기술 중 하나로 검토될 수 있을 것이다.

## Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) grant funded by the Korean Government (NRF-2013 R1A1A2005765). Authors appreciate professor J.-Y. Lee in KAIST for his advices about synthetic routes of Ag nanowires.

## References

1. V. Bhosle, J. T. Prater, F. D. , S. R. J. "Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications" *J. Appl. Phys.*, Vol. 102, p. 023501, 2007.
2. Sang-Hee K. Park, Chi-Sun Hwang, Minki Ryu, Shinhyuk Yang, Chunwon Byun, Jaehoon Shin, Jeong-Ik Lee, Kimoon Lee, Min Suk Oh, Seongil Im, "Transparent and Photo-stable ZnO Thin-film Transistors to Drive an Active Matrix Organic-Light-Emitting-Diode Display Panel", *Adv. Mater.*, Vol. 21, pp. 678-682, 2009.
3. F. C. Krebs, J. Fyenbob, M. Jørgensen, "Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing", *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, pp. 8994-9001, 2010.
4. Keunkyu Song, Junghun Noh, Taehwan Jun, Yangho Jung, Hae-Yoon Kang, Jooho Moon, "Fully Flexible Solution-Deposited ZnO Thin-Film Transistors", *Adv. Mater.*, Vol. 22, pp. 4308-4312, 2010.
5. G. Crawford, "Flexible Flat Panel Display", John Wiley & Sons, 2005.
6. Seok-In Na, Seok-Soon Kim, Jang Jo, and Dong-Yu Kim, "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes", *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp. 4061-4067, 2008.
7. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, p. 041301, 2005.
8. Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, "Optical properties of sputterdeposited ZnO:Al thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, pp. 5117-5131, 1988.
9. J. Hu, R. G. Gordon, "Textured aluminum doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, pp. 880-890, 1992.
10. T. Schuler, M. A. Aegerter, "Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 351, pp. 125-131, 1999.
11. T. Nakada, Y. Okubo, A. Kunioka, "Effect of Water Vapor on the Growth of Textured ZnO-Based Films for Solar Cells by DC-Magnetron Sputtering", *Japanese J. Appl. Phys.*, Vol. 30, pp. 3344-3348 1991.
12. Seung Yeop Myong, Seung Jae Baik, Chang Hyun Lee, Woo Young Cho and Koeng Su Lim, "Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O) as New Doping Material", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 1078-1081, 1997.
13. M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, "Effect of pre-heating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 97, pp. 219-225, 2006.
14. Z.B. Fang, Z.J. Yan, Y.S. Tana, X.Q. Liu, Y.Y. Wang, "Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films", *Appl. Surface Science*, Vol. 241, pp. 303-308, 2005.
15. M. Ohyama, H. Kouzuka, T. Yoko, "Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution", *Thin Solid Films*, Vol. 306, pp. 78-85, 1997.
16. V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R. C. C. Monteiro, P. Vilarinho, "Al-doped ZnO thin films by sol-gel method", *Surface And Coating Technology*, Vol. 180-181, pp. 659-662, 2004.
17. Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, "Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)" *Chem. Mater.*, Vol. 14, p. 4736, 2002.
18. C. Yang, H. W. Gu, W. Lin, M. M. Yuen, C. P. Wong, M. Y. Xiong, B. Gao, "Silver Nanowires: From Scalable Synthesis to Recyclable Foldable Electronics" *Adv. Mater.*, Vol. 23, pp. 3052-3056, 2011.
19. Jaemin Lee, Inhwa Lee, Taek-Soo Kim, Jung-Yong Lee, "Efficient Welding of Silver Nanowire Networks without Post-Processing", *Small*, Vol. 9, pp. 2887-2894, 2013.
20. L. Znaidia, G. Soler Illiab, S. Benyahia, C. Sanchezb, A.V. Kanaeva, "Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application", *Thin Solid Films*, Vol. 428, pp. 257-262, 2003.
21. G. Beamson, D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database", Wiley Interscience, 1992.
22. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn", *Appl. Surface Science*, Vol. 257, pp. 887-898, 2010.