

은 나노와이어 레이저 패터닝 시 발생하는 황변 현상에 대한 연구황준식^a, 박종은^a, 양민양^{a*}**A Study of the Yellowing Phenomenon in the Laser Patterning of Silver Nanowire**June Sik Hwang^a, Jong Eun Park^a, Min Yang Yang^{a*}^a Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea**ARTICLE INFO***Article history:*

Received	12	January	2015
Revised	19	January	2015
Accepted	26	January	2015

*Keywords:*Transparent electrode
Silver nanowire
Laser ablation
Patterning
Yellowing
Re-solidification**ABSTRACT**

In this study, we introduce a yellowing phenomenon in silver nanowire laser patterning and attempt to understand the cause of this phenomenon. Silver nanowire is a promising alternative to indium tin oxide as a transparent electrode owing to its flexibility. Additionally, silver nanowire can be easily patterned by laser ablation, which is free of dangerous chemicals. However, a yellowish color change reducing visibility is observed on the patterned area of the silver nanowires, and this yellowing phenomenon prevents the use of silver nanowire as a transparent electrode material. We concluded that resolidified debris of melted and evaporated silver nanowires after laser ablation causes the color change of the electrode. Further research is needed to determine a means of mitigating this yellowing phenomenon.

1. 서론

투명 전극은 LCD, OLED와 같은 디스플레이소자, 배터리와 같은 에너지 저장 소자 또는 터치스크린 패널 등 다양한 적용 분야가 존재하기 때문에, 유연하고 착용이 가능한 전자 소자로서의 발전이 요구되어 왔다. 따라서 세라믹 성질을 갖는 기존 ITO 투명 전극의 대체물질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔는데, 은 나노와이어는 높은 투과도와 전도도, 유연성, 용액 공정이 가능한 점 등으로 인하여 이에 대한 유망한 대체제로 평가받고 있다^[1-4].

은 나노와이어를 패터닝하는 방법으로는 식각, 나노 임프린팅, 포토 리소그래피 등이 존재한다. 그러나 이러한 방법은 진공, 마스크, 독성물질 등을 사용하고, 여러 단계의 공정을 거쳐야 하므로 공정 단가가 높아지고 친환경적이지 못한 단점이 존재한다. 이에

반해 레이저 패터닝 방법은 공정 자체가 단순하고, 진공을 사용하지 않으며, 마스크를 사용하지 않아 여러 단계의 공정이 필요 없으므로 저가 공정 설계가 가능하고, 화학물질을 사용하지 않아 친환경적이라는 장점이 존재한다^[5].

그러나 은 나노와이어 레이저 패터닝 과정 중에 조사 부분이 누렇게 변하는 황변현상이 관찰되는데, 이 같은 현상은 시인성과 투과도를 저해하여 투명 전극으로써의 기능을 상실하게 만든다. 따라서 이와 같은 황변 현상의 원인과 공정 조건에 따른 황변 정도를 파악할 필요가 존재한다. 본 연구에서는 펄스에너지, 조사 간격 조절 등 공정 조건의 변화를 통해 황변 현상의 경향을 확인하고, 황변의 원인을 분석하기 위해 SEM, 흡광도(absorbance), EDS 성분 분석 등을 수행했다.

* Corresponding author. Tel.: +82-42-350-3264

Fax: +82-42-350-5224

E-mail address: myyang@kaist.ac.kr (Min Yang Yang).

2. 실험 장치 및 실험 방법

실험에는 IPG Photonics사의 1,064 nm pulse ytterbium fiber laser가 사용되었는데, 최대 20 W의 출력을 낼 수 있고, 4 ~ 200 ns의 펄스 작용 시간을 갖는다. 스캐너와 렌즈는 SCANLAB hurrySCAN iii 10과 초점 거리가 254 mm인 f-theta 렌즈를 사용하였다. 실험 개략도와 실제 구성은 각각 Fig. 1(a), (b)에 도시되었다.

은 나노와이어는 평균 35 nm의 굵기와 20 μm 의 길이를 갖는 나노픽시스사의 0.3 wt% C311-6 제품을 사용하였다.

은나노와이어 0.1 ml를 1 mm 두께의 소다라임 유리 기판에 도포한 후 스핀 코팅하였는데, 2초 동안 2000 rpm까지 상승시킨 뒤에 20초 동안 진행하였다. 코팅된 기판은 핫플레이트에서 90도로 1분 동안 가열하여 IPA 등 용매를 기화시킨 후, 레이저를 조사하여 패터닝하였다. 패터닝 부분의 가공특성을 확인하기 위해 Thermo scientific사의 Evolution 220 UV-Vis Spectrophotometer로 투과도를 측정하고, 멀티미터로 조사부분의 저항을 측정하여 절연 여부를 확인하였다.

또한 시편의 흡광도 최대점(absorbance peak)과 은 나노 파티클 표면 플라즈몬 최대점 비교, SEM(주사전자현미경)의 표면 형상 관찰, EDS 성분 분석 등을 통해 은 나노와이어 레이저 패터닝 시

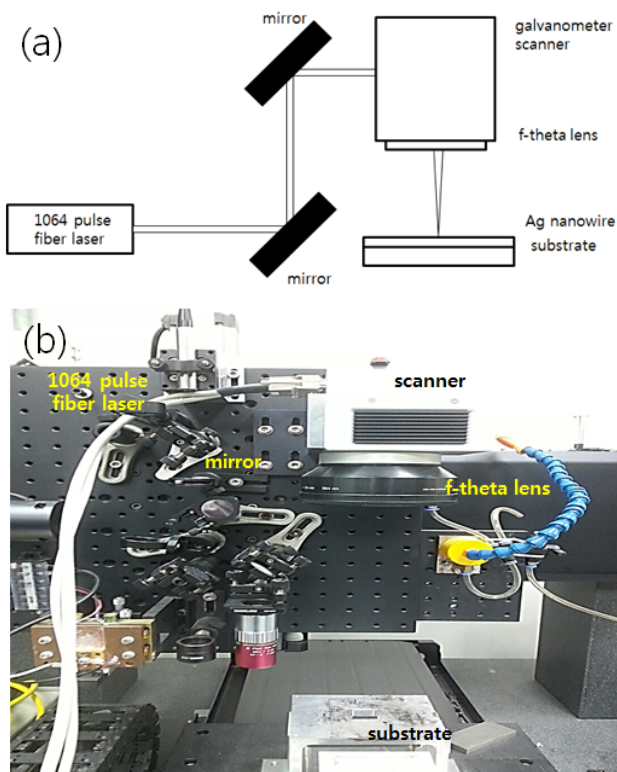


Fig. 1 (a) Schematic and (b) system configuration of silver nanowire laser patterning process

발생하는 황변현상의 원인에 대한 정성적 분석을 실시하였다.

3. 실험 결과

Fig. 2(a)는 25 mm * 25 mm 유리 기판에 0.3 wt% 은 나노와이어 0.1 mL를 스핀 코팅한 것이다. 해당 샘플은 투과도 최저값 82%, 면저항 61.0 Ω/sq 을 가져 ITO를 대체하는 투명전극으로써 사용될 수 있음을 알 수 있다^[1]. Fig. 2(b)는 같은 조건으로 코팅한 샘플에 레이저를 조사한 것이다. 10 mm * 10 mm 정사각형 영역에 10 μm 해치 간격으로 0.5 mJ의 펄스에너지를 조사했을 때, Fig. 2(a)와 달리 패턴 부분이 누렇게 변하는 황변현상을 관찰할 수 있었다. 이 같은 현상은 시인성과 투과도 저하를 일으켜서 투명전극으로써의 기능을 수행하지 못하게 하므로 공정 조건에 따른 황변 현상의 정도 파악 및 황변현상의 원인 분석이 필요하다.

레이저 패터닝은 대상 물질의 용융, 기화 등을 통해 제거하는 레이저 어블레이션 과정으로 일어나는데, 펄스 에너지는 그러한 가공 특성을 결정하는 조건 중 하나이다^[5]. 따라서 펄스에너지를 조정하고 이에 따른 투과도 및 저항 변화를 관찰하여 레이저 어블레이션 여부와 이에 따른 투과도 변화를 확인하였다.

펄스에너지는 황변 현상이 발생하지 않는 0.1 mJ부터 두드러지게 발생하는 0.5 mJ까지 여섯가지(0.1 mJ, 0.15 mJ, 0.2 mJ, 0.3 mJ, 0.4 mJ, 0.5 mJ)를 설정하였고, 해치 간격과 스캔 속도는 10 μm 와 100 mm/s로 동일하게 설정하였다. 해당 조건에서 은 나노와이어 면저항 61.0 Ω/sq 과 조사 부분의 저항을 비교하고, 각각의 투과도를 측정하였다. Fig. 3과 Table 1은 해당 조건에 대한 실험 결과를 보여준다. 0.1 mJ 조건에서는 투과도 저하가 거의 없지만, 조사 전, 후의 면저항이 거의 동일하므로, 패터닝 자체가 이루어지지 않았음을 알 수 있었다.

0.15 mJ 조건에서는 저항이 측정되지 않아 패터닝으로 인해 절연이 잘 되면서도, 투과도 저하가 심하지 않은 것을 알 수 있었다. 0.3 mJ 조건에서부터 황변 현상이 두드러졌는데, 0.3 mJ에서 0.5 mJ로 펄스에너지가 증가할수록 투과도가 점차 감소하는 경향을 확

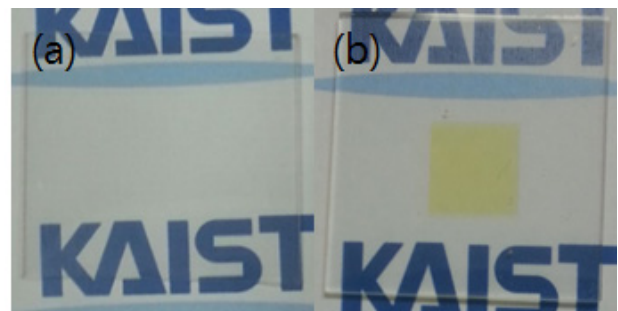


Fig. 2 Photographs of silver nanowire coated substrate (a) before and (b) after laser ablation

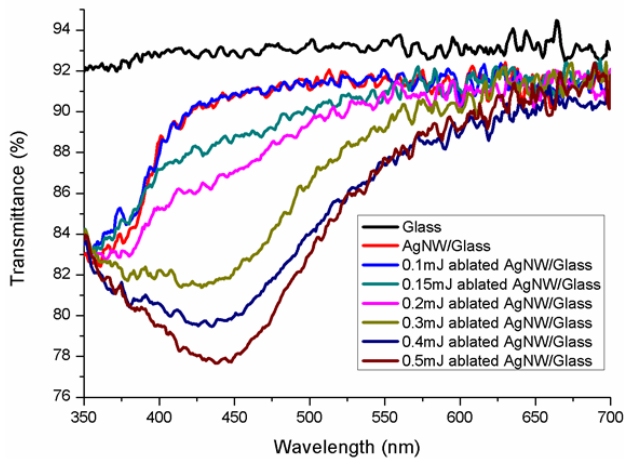


Fig. 3 Optical transmittance of laser ablated silver nanowire area with various laser condition

Table 1 Sheet resistance and optical transmittance of laser ablated silver nanowire area with various laser condition

Pulse repetition rate (kHz)	Pulse energy (mJ)	Sheet resistance (Ω /sq)	Transmittance @450 nm (%)
200	0.1	61.3	90.88
130	0.15	∞	88.80
100	0.2	∞	87.07
66	0.3	∞	82.25
50	0.4	∞	79.98
40	0.5	∞	77.97

인할 수 있었다. 특히 400 ~ 500 nm서 생성되는 투과도 최하점이 90% 대에서 70% 대로 떨어지는 것을 Table 1 450 nm 투과도 값을 통해 알 수 있었다.

이 같은 현상은 은 나노와이어가 받게 되는 열 영향부가 확대될 수록 황변현상이 커진다는 것을 의미하는데, 펄스에너지가 높아질 수록 어블레이션 임계점을 넘은 에너지들이 더 많은 영역에 조사되고, 더 많은 은 나노와이어들이 용융, 기화 과정을 거치기 때문이다. 출력 조건과 조사 면적을 고정하고, 조사 간격을 줄이는 것 또한 은 나노와이어의 열 영향부를 확대하는 방법인데, 같은 면적에서 조사 간격이 적을수록 가공되는 은 나노와이어가 많아지기 때문이다. Fig. 4는 이를 나타낸 것으로 Fig. 2(b) 샘플과 동일 조건(0.5 mJ)에서, 해치 간격을 줄일수록 황변 현상이 두드러지는 것을 관찰할 수 있다. 이를 통해 황변 현상의 원인은 은 나노와이어 레이저 가공 후에 발생하는 가공 영향, 잔여물임을 알 수 있었다.

따라서 SEM, EDS 분석을 통해 레이저 가공 후 표면 형상과 잔류물에 대한 성분을 확인하였다.

Fig. 5는 Fig. 2(b) 샘플의 SEM 이미지로, 레이저 조사 영역과 비조사 영역, 그리고 그 사이의 구간에 대한 표면 형상을 나타낸다. 레이저 조사 전 후의 표면 형상은 Fig. 5(a), (b) 80,000배 SEM

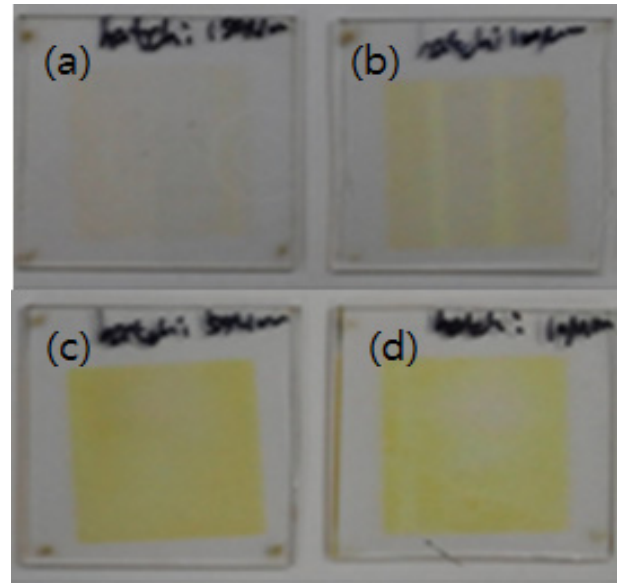


Fig. 4 Photographs of laser ablated silver nanowire area on substrate with different hatch size: (a) 150 um, (b) 100 um, (c) 50 um, (d) 10 um

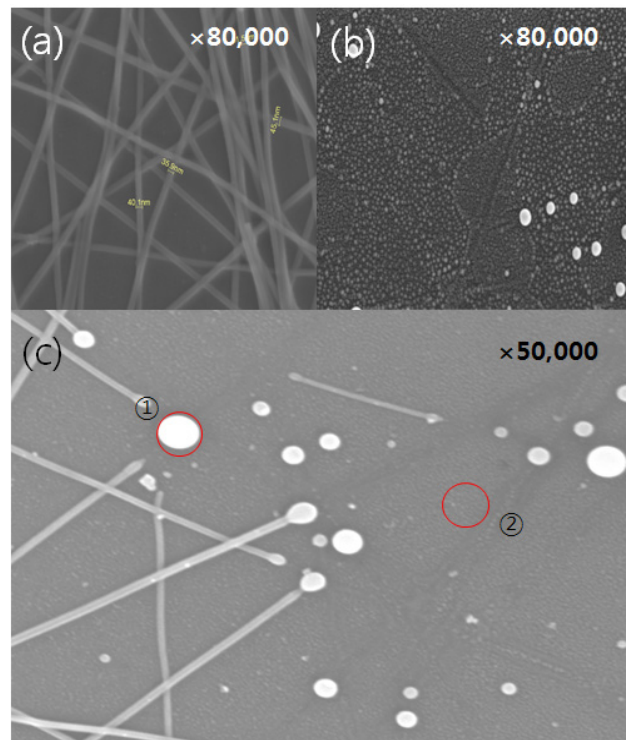


Fig. 5 SEM images of (a) non-ablated area, (b) ablated area and (c) boundary between ablated and non-ablated area of silver nanowire

이미지를 통해 확인할 수 있는데, 조사 전에 무작위로 도포되어 있는 나노와이어들이 조사 후 작은 파티클 형태로 분산되어 퍼져있음을 관찰할 수 있었다. 이 같은 현상은 은 나노와이어가 레이저 어블레이션을 통해 용융, 기화되었다가 다시 고체화 되는 과정에서 생기는 것임을 알 수 있다^[5].

레이저 조사 시에 어블레이션을 통해 용융, 기화된 은 나노와이어 입자들이 기관과 부착되면서 고체화되는 과정은 Fig. 5(c)를 통해서도 확인할 수 있었다. 해당 SEM 사진은 레이저 조사, 비조사 영역 사이의 구간을 50,000배 확대하여 나타낸 것이다. 좌측 부분에서 은 나노와이어 끝단에 둥근 형태의 은 파티클이 형성된 것을 볼 수 있는데, 이는 은 나노와이어에 레이저가 조사되어 용융이 일어난 후, 그 자리에서 고체화되면서 파티클 형상을 이루는 것임을 알 수 있다. 레이저 조사 부분에서는 같은 현상이 나노와이어 전체에 걸쳐 일어나게 되면서 용융 후 고체화 과정을 거친 파티클들이 전체적으로 퍼진 형상을 갖게 되고, 어떤 부분에서는 나노와이어 길이 방향으로 형성된 파티클들을 통해 이전 나노와이어의 형상을 대략적으로 확인할 수 있었다.

나노 파티클 합성 과정 후 크기 분포를 알기 위한 한 가지 방법은 표면 플라즈몬 흡광도를 비교하는 것이다. 같은 방법을 사용하여 은 나노 파티클의 흡광도와 황변이 발생한 시편의 흡광도를 측정하여 비슷한 형상의 스펙트럼을 갖는 지 비교하였다.

UV-Vis Spectrophotometer로 측정한 Fig. 2(b) 샘플은 Fig. 6과 같이 420 nm 대의 흡광도 최대점을 가졌는데, 20 ~ 30 nm 대의 은 나노 파티클 흡광도와 유사한 것을 알 수 있었다.[6] 또한 Fig. 5(b)와 같이 수십 nm 대의 파티클들로 이루어진 표면 형상을 통해 황변현상이 은 나노 파티클에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

Table 2은 Fig. 5(c) SEM 사진에서 ①과 ② 부분에 대한 EDS 분석을 나타낸 것으로, ① 부분에서는 은 성분이 12.69 wt%, ②

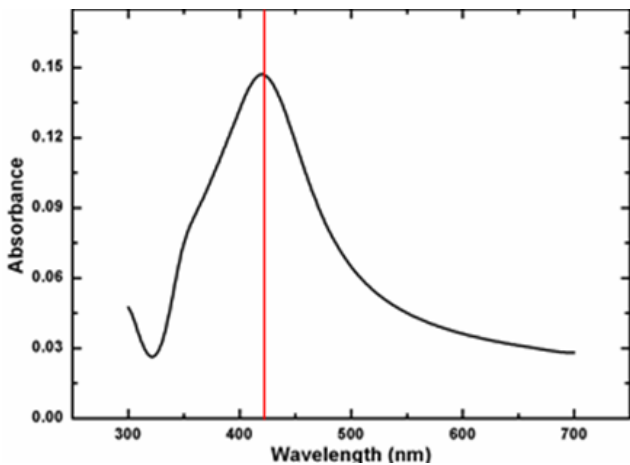


Fig. 6 Optical absorbance spectra of ablated silver nanowire shown in Fig. 2(b)

Table 2 EDS analysis of particle and ablated area (shown in ① and ② of Fig. 5(c))

	Ok	MgK	SiK	AgL	CaK	Total
particle	36.05	2.95	44.13	12.69	4.18	100
ablated area	37.83	3.14	47.15	5.03	6.85	100

부분에서는 5.03 wt%가 검출되었다. 이는 레이저 조사 후 형성된 비교적 큰 파티클 뿐만 아니라 조사 부분의 기관에서도 은 성분이 존재한다는 것이므로, 용융, 기화 후 고체화된 작은 은 파티클들이 기관 전체에 고루 퍼져 있음을 정성적으로 확인할 수 있었다.

4. 결론

은 나노와이어 레이저 패터닝 시에 조사 부분이 어떻게 변하는 황변현상을 관찰하게 되었고, 펄스 에너지를 증가시키거나, 조사 간격을 줄이는 등 레이저 출력 조건에 따라 투과도 변화가 발생하는 것을 알 수 있었다. 또한 표면 형상 분석을 통하여 황변이 발생한 부분이 고르게 분포한 나노 파티클 형태를 갖고 있고, 은 나노 파티클과 유사한 흡광도, EDS 성분 분석을 통해 이러한 파티클들이 은 성분을 지닌다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 황변 현상의 원인이 레이저 어블레이션에 의해 용융, 기화되었던 은 나노 와이어가 다시 고체화 되면서 발생된 은 나노 파티클임을 알 수 있었다. 황변에 대한 원인 분석을 바탕으로 추후에는 이러한 현상을 해결할 수 있도록 연구를 진행할 예정이다.

후기

본 연구는 BK21 PLUS 사업 및 한국연구재단의 중견연구자지원 사업 (2012-010307)의 지원을 받아 이루어졌습니다.

References

- [1] Liu, C. H., Yu X., 2011, Silver Nanowire-based Transparent, Flexible, and Conductive Thin Film, *Nanoscale Research Letters*, 6:1-75.
- [2] De, S., Higgins, T. M., 2009, Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films : Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios, *ACS Nano*, 3:7 1767-1774.
- [3] Lee, J. Y., Connor, S. T., 2008, Solution-processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes, *Nano Lett.*, 8:2 689-692.
- [4] Zeng, X. Y., Zhang, Q. K., 2010, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer, *Adv. Mat.*, 22:40 4484-4488.
- [5] Hong, S. J., Yeo, J. Y., 2015, Selective Laser Direct Patterning of Silver Nanowire Percolation Network Transparent Conductor for Capacitive Touch Panel, *J. Nanosci. Nanotech.* 15:3 2317-2323.
- [6] Mafuné, F., Kohno, J., 2000, Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, 104:39 9111-9117.