

## 희생층을 이용한 은 나노와이어 패터닝 공정 개발

하본희, 조성진<sup>a</sup>

경북대학교 건설환경에너지공학부

### Development of Ag Nanowire Patterning Process Using Sacrificial Layer

Bonhee Ha and Sungjin Jo<sup>a</sup>

School of Architectural, Civil, Environmental, and Energy Engineering, Kyungpook National University,  
 Daegu 41566, Korea

(Received May 31, 2016; Revised June 10, 2016; Accepted June 13, 2016)

**Abstract:** We developed a Ag nanowire patterning technique using a water-soluble sacrificial layer. To form a water-soluble sacrificial layer, germanium was deposited on the substrate and then water-soluble germanium oxide was simply formed by thermal oxidation of germanium using a conventional furnace. The formation of Ag nanowire patterns with various line and space arrangements was successfully demonstrated using this patterning process. The main advantage of this patterning technique is that it does not use a strong acid etchant, thereby preventing damage to the Ag nanowire during the patterning process.

**Keywords:** Ag nanowire, Sacrificial layer, Germanium oxide, SU-8

#### 1. 서 론

투명전극재료는 디스플레이, 태양전지, 터치스크린 등의 전자소자에서 투명전극으로 사용되는 물질을 의미하며, 투명전극은 소자를 통한 빛의 투과와 흡수, 전류의 주입 및 추출 등 광전소자의 특성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 광전소자 제작 시 중요한 역할을 한다 [1,2]. 최근에는 기술의 발달로 휴대가 간편하고 유연한 전자소자에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 유연성 전자소자를 제작하기 위해서는 투명전극도 기계적 변형에 의해 면저항, 투과도 등의 변화가 없어야 한다. 그러나 현재 가장 많이 사용되고 있는 ITO

(indium tin oxide) 투명전극은 낮은 면저항 및 높은 투과도의 장점을 가지고 있지만, 기계적 변형에 저항이 급격히 증가하는 문제점이 있어 차세대 유연소자용 투명전극으로 적용하기에는 많은 문제점이 있다 [3]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 ITO 투명전극을 대체할 수 있는 전도성 고분자, 탄소나노튜브, 그래핀, 은 나노와이어 등과 같은 다양한 투명전극재료의 연구가 활발히 진행되고 있다 [4-7]. 이 중에서 은 나노와이어는 합성 조건 조절을 통해 높은 종횡비를 가지는 나노와이어를 합성할 수 있기 때문에 기존의 ITO와 유사한 면저항, 투과도 특성을 가지고 있으며, 대면적 필름을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 기계적 변형에도 저항의 변화가 적으며 스펀코팅, 스프레이 코팅, 바코팅 등의 방법을 이용하여 저온에서 투명전도성 필름을 형성할 수 있기 때문에 유연성 투명전극재료로서 적합한 특성을 가지고 있다.

은 나노와이어를 투명전극으로 사용하여 다양한 광

a. Corresponding author; [sungjin@knu.ac.kr](mailto:sungjin@knu.ac.kr)

전자소자를 제작하기 위해서는 원하는 형상으로 은 나노와이어를 패터닝해야 할 필요성이 있다. 은 나노와이어를 패터닝하기 위해서 식각, 리프트오프, 건식 트랜스퍼, 레이저 어블레이션 등과 같은 방법이 주로 사용되고 있다 [8-11]. 식각공정은 식각용액에 의한 은 나노와이어의 과도한 식각 및 손상의 문제가 있으며, 리프트오프 공정은 은 나노와이어 용액에 포토레지스트층이 손상을 받아 정확한 패턴을 형성하기 어려운 문제점이 있다. 또한, 트랜스퍼 공정은 은 나노와이어와 기판간의 약한 접착력, 레이저 어블레이션은 공정비용, 공정시간 및 은 나노와이어의 황변 등과 같은 문제점이 있다 [12,13].

따라서, 본 연구에서는 이러한 기존의 은 나노와이어 패터닝 공정의 문제점을 해결하기 위해 희생층을 이용한 은 나노와이어의 패터닝 공정을 개발하고자 한다. 희생층은 기판으로부터 분리하고자 하는 물질과 기판과의 사이에 증착되는 층으로 희생층을 제거하면 기판과 분리하고자 하는 물질 사이의 접착력을 줄여 기판으로부터 분리하고자 하는 물질을 손쉽게 떼어낼 수 있게 된다. 현재까지 희생층으로 금속, 산화물, 폴리머 등과 같은 다양한 재료들이 사용되어 왔으나, 이러한 희생층을 제거하기 위해서는 일반적으로 강한 산성 식각용액을 사용하기 때문에 희생층 제거 시 은 나노와이어 손상을 발생시키고, 폴리머 희생층은 앞서 언급한 바와 같이 은 나노와이어 용액에 손상을 받는 문제점이 있다. 기존 희생층의 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 물에 용해 가능한 희생층을 은 나노와이어 패터닝 공정에 적용하였다.

## 2. 실험 방법

그림 1에 희생층을 이용한 은 나노와이어 패터닝 공정 모식도를 나타내었다. 기판 위에 100 nm 두께의 Ge층을 전자선 증착기를 이용하여 증착한 후, 전기로를 이용하여 510°C에서 45분간 열처리를 통해 Ge를 산화시켜 GeO<sub>x</sub> 희생층을 형성한다. 희생층 형성 후, 원하는 은 나노와이어 패터닝 간격으로 SU-8층을 포토리소그래피 공정을 이용하여 패터닝한다. SU-8층의 패터닝을 위해 SU-8을 기판에 3,000 rpm으로 1분 동안 스핀코팅 후, 노광 전 95°C에서 3분간 열처리한다. 노광 후 95°C에서 6분간 열처리를 진행하고 현상하여 원하는 패턴을 형성한다. 패터닝 된 SU-8 사이에 은 나노와이어를 형성하기 전에 기판에 직접 은 나

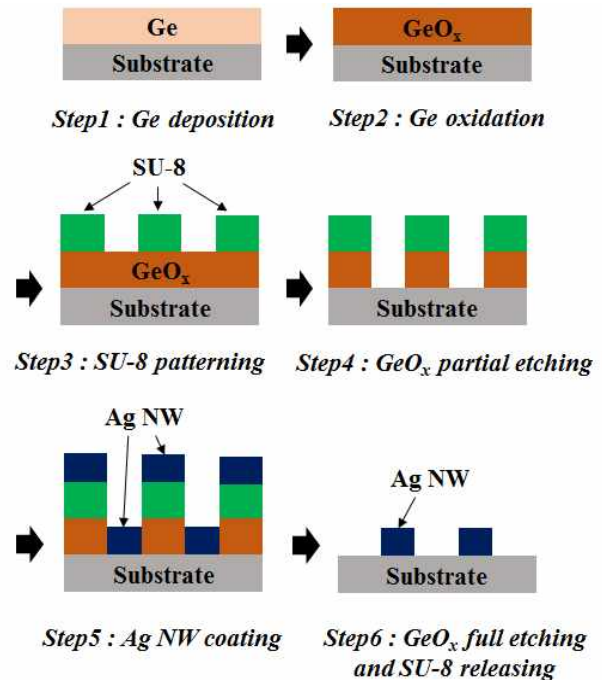
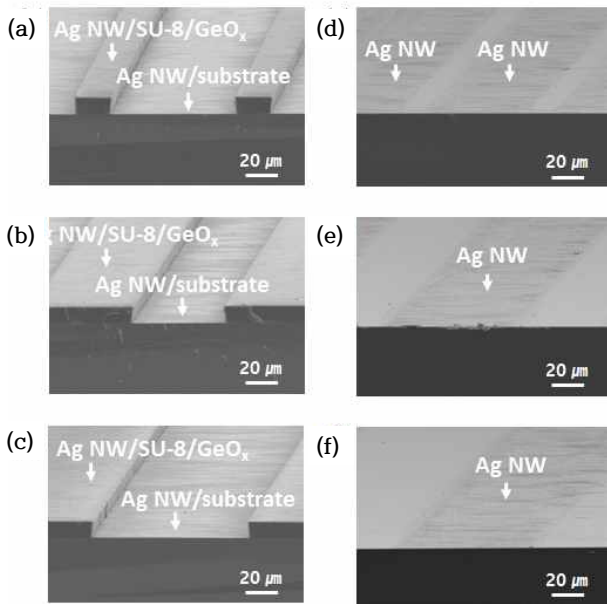


Fig. 1. Schematic diagram of patterning process for Ag nanowire using a sacrificial layer.

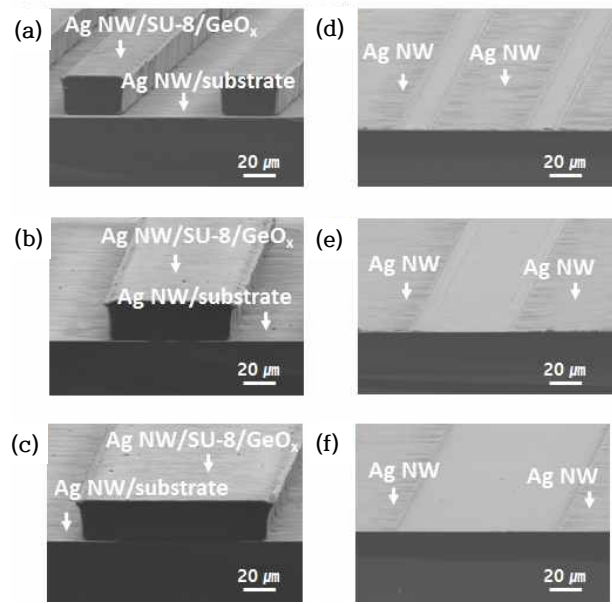
노와이어를 코팅하기 위해서 패터닝 된 SU-8층을 마스크로 이용하여 GeO<sub>x</sub> 희생층을 초순수로 선택적으로 식각하여 기판이 노출되도록 한다. 은 나노와이어를 기판 전면에서 4,000 rpm, 1분 조건으로 스핀코팅 공정을 이용하여 코팅하면 SU-8층 및 기판 위에 은 나노와이어가 형성되며 용매를 제거하기 위해 100°C에서 1분간 열처리한다. GeO<sub>x</sub> 희생층을 초순수를 이용하여 전부 식각하면 SU-8층 및 SU-8층 위에 코팅된 은 나노와이어가 함께 기판으로부터 제거되고, 기판 위의 은 나노와이어만 기판에 남게 되어 원하는 간격으로 은 나노와이어를 패터닝할 수 있다.

## 3. 결과 및 고찰

SU-8층의 단차에 따른 은 나노와이어 패터닝 특성을 살펴보기 위해 10 μm, 25 μm 단차를 가지는 SU-8층을 형성한 후, 은 나노와이어를 패터닝하였다. 우선 10 μm 단차의 SU-8을 이용하여 패터닝한 은 나노와이어의 SEM (scanning electron microscopy) 이미지를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a), 2(b), 2(c)는



**Fig. 2.** SEM images of Ag nanowires on patterned SU-8 structures with thickness of 10  $\mu\text{m}$ . SU-8 patterns with line width of (a) 20  $\mu\text{m}$ , (b) 60  $\mu\text{m}$ , and (c) 100  $\mu\text{m}$ . SEM image of patterned Ag nanowires after releasing SU-8 patterns with line width of (d) 20  $\mu\text{m}$ , (e) 60  $\mu\text{m}$ , and (f) 100  $\mu\text{m}$ .



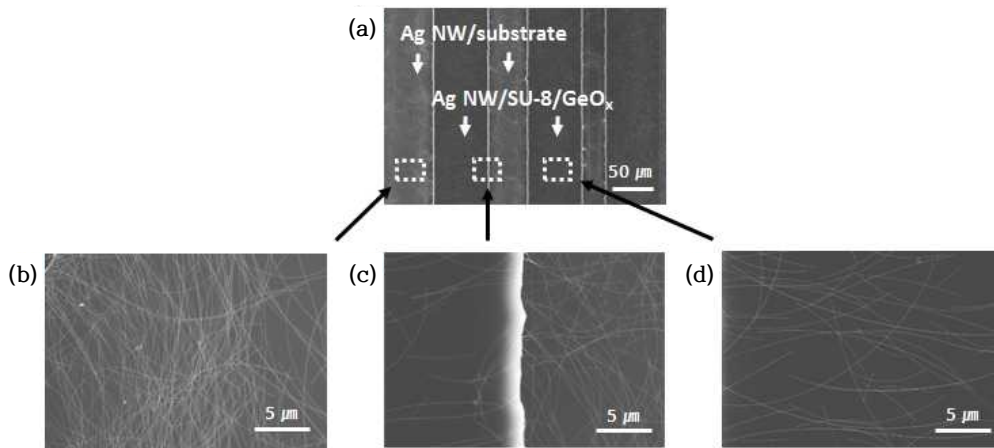
**Fig. 3.** SEM images of Ag nanowires on patterned SU-8 structures with thickness of 25  $\mu\text{m}$ . SU-8 patterns with line width of (a) 20  $\mu\text{m}$ , (b) 60  $\mu\text{m}$ , and (c) 100  $\mu\text{m}$ . SEM image of patterned Ag nanowires after releasing SU-8 patterns with line width of (d) 20  $\mu\text{m}$ , (e) 60  $\mu\text{m}$ , and (f) 100  $\mu\text{m}$ .

GeO<sub>x</sub> 희생층 위에 SU-8층을 포토리소그래피 공정을 이용하여 패터닝한 후, SU-8층을 마스크로 이용하여 선택적으로 GeO<sub>x</sub> 희생층을 식각하고 은 나노와이어를 기판 전체에 스펀코팅한 후의 SEM 이미지이다. 그림 2(d), 2(e), 2(f)는 GeO<sub>x</sub> 희생층을 완전히 제거하여 SU-8층과 SU-8층 위에 있는 은 나노와이어를 함께 기판으로부터 제거한 후의 SEM 이미지이다.

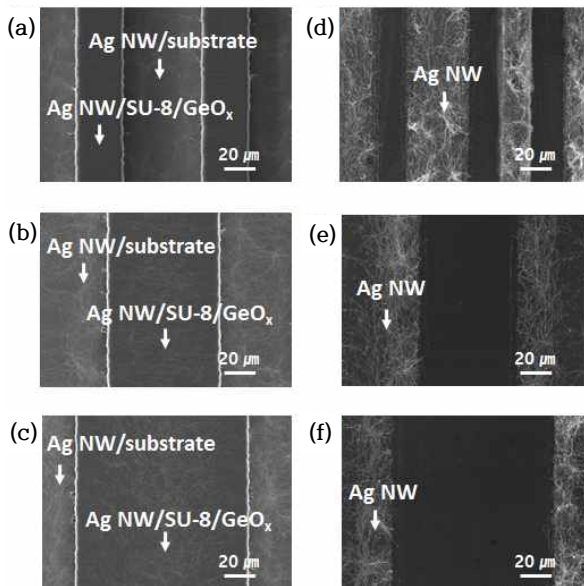
마찬가지로 25  $\mu\text{m}$  단차의 SU-8을 이용하여 패터닝한 은 나노와이어의 SEM 이미지를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a), 3(b), 3(c)는 패터닝된 SU-8 제거 전 SEM 이미지이고, 그림 3(d), 3(e), 3(f)는 GeO<sub>x</sub> 희생층을 식각하여 패터닝된 SU-8을 제거한 후 은 나노와이어의 SEM 이미지이다. 그림 2, 3에 나타난 것처럼 선택적인 SU-8 패턴에 의해 은 나노와이어를 패터닝할 수 있었으며, SU-8층의 높이 차이에 상관없이 은 나노와이어 패턴을 형성할 수 있었다. 은 나노와이어의 패터닝 특성이 SU-8층의 높이 차이에 크게 의존하지 않는 이유는 SU-8층이 수직으로 형성되어 기판 위의 은 나노와이어와 SU-8층 위의 은 나노와이어가 잘 분리되었기 때문인 것으로 판단된다.

은 나노와이어가 원하는 패턴 간격으로 정확히 패터닝이 되기 위해서는 종횡비가 큰 구조나 수직으로 형성된 구조가 적합하다. 만약 종횡비가 작거나 수직으로 구조가 형성되지 않았을 경우에는 SU-8 구조위의 은 나노와이어와 기판 위의 은 나노와이어가 연결이 되어 있어 SU-8 제거 시 기판 위의 은 나노와이어도 함께 떨어져 정확한 패턴 형성이 되지 않을 수 있다. SU-8은 화학적으로 안정하고 SEM 이미지에 나타난 것처럼 거의 수직인 구조를 쉽게 얻을 수 있으며 용액의 농도 및 스펀코팅속도 조절에 의해 큰 종횡비를 가지는 구조를 만들 수 있어 은 나노와이어 패터닝 공정에 적합한 특성을 가지고 있다 [14].

그러나 SU-8은 노광에 의해 패턴을 형성한 후에는 화학적으로 매우 안정하기 때문에 습식 식각공정을 이용하여 기판으로부터 손쉽게 제거하기가 매우 힘들다 [15]. 따라서 SU-8 패턴을 제거하기 위해서는 RIE (reactive ion etching)와 같은 건식 식각공정을 이용하여 SU-8 패턴을 제거하여야 하는데, 건식 식각공정은 값비싼 공정장비 및 추가적인 마스크 작업을 필요로 하여 공정비용을 상승시키는 문제점이 있다.



**Fig. 4.** SEM images of Ag nanowires (a) on patterned SU-8 structures, (b) on only substrate region, (c) on both SU-8/GeO<sub>x</sub> and substrate regions, and (d) on only SU-8/GeO<sub>x</sub> region.



**Fig. 5.** SEM images of Ag nanowires on patterned SU-8 structures. SU-8 patterns with line width of (a) 20  $\mu\text{m}$ , (b) 60  $\mu\text{m}$ , and (c) 100  $\mu\text{m}$ . SEM image of patterned Ag nanowires after releasing SU-8 patterns with line width of (d) 20  $\mu\text{m}$ , (e) 60  $\mu\text{m}$ , and (f) 100  $\mu\text{m}$ .

이러한 공정상의 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 희생층을 이용하여 패턴링된 SU-8을 제거하였다. 희생층은 기판과 SU-8 사이에 형성되고 희생층을 식각하게 되면 기판과 SU-8층 사이의 접착력이 감소

하여 기판으로부터 SU-8층을 간단히 분리할 수 있게 된다. 이때 희생층 식각공정 중 은 나노와이어의 손상을 방지하기 위해 본 연구에서는 물에 용해가능한 GeO<sub>x</sub>를 희생층으로 적용하였다. GeO<sub>x</sub>는 물에 용해가능하고 식각속도가 빠르며 물에 용해도가 커서 잔여물을 남기지 않는 장점을 가지고 있어 희생층으로 사용하기에 적합한 특성을 가지고 있다 [16].

그림 4는 GeO<sub>x</sub> 희생층을 완전히 제거하기 전, GeO<sub>x</sub> 희생층이 선택적으로 제거된 기판 위와 SU-8층 위에 형성된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다. 그림 4(a)는 다양한 간격으로 패턴링된 50  $\mu\text{m}$  폭의 SU-8층과 기판 위에 코팅된 은 나노와이어를 나타내고 있다. 그림 4(b), 4(c), 4(d)는 각각 기판, SU-8과 기판 경계면, SU-8 위에 코팅된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다. 그림 4(c)에 나타난 것처럼 기판 위의 은 나노와이어와 SU-8층 위의 은 나노와이어가 SU-8에 패턴에 의해 완벽히 분리되어 형성된 것을 확인할 수 있다. 그림 4(b)와 4(d)에서 기판 위와 SU-8층 위에서는 은 나노와이어의 밀도가 차이 나는 이유는 SU-8 패턴에 은 나노와이어 용액을 떨어뜨린 후 스펀코팅 공정을 진행하기 때문에 SU-8층의 단차에 의해 상대적으로 더 많은 양의 은 나노와이어가 SU-8 패턴 사이의 기판 부분에 존재하기 때문인 것으로 판단되며, 패턴링된 부분의 은 나노와이어 밀도를 보다 균일하게 조절하기 위해서는 스펀코팅 공정보다는 스프레이 코팅 공정을 이용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

SU-8 패턴 폭이 은 나노와이어 패턴링 특성에 미치

는 영향을 살펴보기 위해서 다양한 폭의 SU-8 패턴과 은 나노와이어의 패턴 형상의 SEM 이미지를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a), 5(b), 5(c)는 각각 20  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  폭의 SU-8 패턴과 패턴 된 SU-8층을 마스크로 이용하여 선택적으로  $\text{GeO}_x$  희생층이 제거된 기판 위에 스피코팅된 은 나노와이어의 SEM 이미지이다. 그림 5(d), (e), (f)는 각각 20  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  폭의 SU-8 패턴을 완전히 제거하여 형성된 은 나노와이어 패턴의 SEM 이미지이다. 그림에 나타난 것처럼 SU-8 패턴 폭에 상관없이 모든 패턴 폭에서 은 나노와이어 패턴을 형성할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기존의 은 나노와이어 패터닝 공정의 문제점을 해결하기 위해 은 나노와이어 식각공정이 필요 없는 패터닝 기술을 개발하였다. 은 나노와이어 패터닝을 위해 다양한 간격으로 패터닝된 SU-8 구조층을 형성하였고 SU-8층을 선택적으로 기판으로부터 제거하여 은 나노와이어 패턴을 형성할 수 있었다. SU-8층을 선택적으로 제거할 때 은 나노와이어의 손상을 방지하기 위해 물에 용해 가능한  $\text{GeO}_x$ 를 희생층으로 사용하였다. 패터닝 된 SU-8의 다양한 단차 및 폭이 은 나노와이어의 패터닝 특성에 미치는 영향을 관찰하였고, 수직으로 형성된 SU-8 패턴에 의해 모든 조건에서 다양한 간격의 은 나노와이어의 패턴을 형성할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부와 한국산업기술진흥협회의 산학협력클러스터지원사업(KOITA-2015-6) 및 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2015R1D1A1A01061165)의 연구 결과임.

#### REFERENCES

- [1] J. A. Jeong, H. K. Kim, and J. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **125**, 113 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.003>]
- [2] Y. H. Kim, J. Lee, S. Hofmann, M. C. Gather, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3763 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201203449>]
- [3] S. Jung, S. Lee, M. Song, D. G. Kim, D. S. You, J. K. Kim, C. S. Kim, T. M. Kim, K. H. Kim, J. J. Kim, and J. W. Kang, *Adv. Energy. Mater.*, **4**, 1300474 (2014).
- [4] X. Zhang, J. Wu, J. Wang, J. Zhang, Q. Yang, Y. Fu, and Z. Xie, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **244**, 143 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.039>]
- [5] A. Catheline, F. Paolucci, G. Valenti, P. Poulin, and A. Pénicaud, *J. Mater. Res.*, **30**, 2009 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2015.166>]
- [6] M. J. Cha, S. M. Kim, S. J. Kang, J. H. Seo, and B. Walker, *RSC Adv.*, **5**, 65646 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA10838A>]
- [7] S. E. Park, S. Kim, D. Y. Lee, E. Kim, and J. Hwang, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14286 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13204h>]
- [8] Y. Ahn, H. Lee, D. Lee, and Y. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18401 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am504462f>]
- [9] M. S. Kim, D. H. Lee, K. B. Kim, S. H. Jung, J. K. Lee, O. Beom-Hoan, S. G. Lee, and S. G. Park, *Thin Solid Films*, **587**, 100 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.028>]
- [10] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, *Nano. Res.*, **3**, 564 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-010-0017-5>]
- [11] S. J. Henley, M. Cann, I. Jurewicz, A. Dalton, and D. Milne, *Nanoscale*, **6**, 946 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR05504C>]
- [12] Z. Tan, W. Shi, C. Guo, Q. Zhang, L. Yang, X. Wu, G. Cheng, and R. Zheng, *Nanoscale*, **7**, 17268 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR02876K>]
- [13] H. Oh, and M. Lee, *Mater. Lett.*, **176**, 110 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.098>]
- [14] C. Chung, and M. Allen, *J. Micromech. Microeng.*, **15**, N1 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/15/1/021>]
- [15] D. E. Pesántez, E. K. Amponsah, and A. P. Gadre, *Sens Actuators. B Chem.*, **132**, 426 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.10.060>]
- [16] T. Sameshima, K. Yoshioka, and K. Takechi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6421 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.6421>]

[1] J. A. Jeong, H. K. Kim, and J. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **125**, 113 (2014).