

이 글에서는 레이저를 이용한 금속산화물 나노물질 가공에 의하여 고전도도의 전극을 패터닝하는 공정에 대해 소개하고자 한다.

레이저는 프레젠테이션 보조용으로부터 산업, 의료, 연구개발에 이르기까지 넓은 영역에서 여러가지 목적으로 널리 사용되는 광학기기이다. 레이저를 열원(heat source) 혹은 광원(light source)으로 사용하는지, 어떤 종류, 어느 정도 출력의 레이저를 사용하는지에 따라 응용처가 매우 다양하지만, 이번 테마에서는 레이저를 나노공학의 연구개발분야에 응용하는 예로서, 레이저를 이용한 금속산화물 나노물질 가공(processing)에 대하여 소개하고자 한다. 관련 수식이나 복잡한 이론들에 대한 논의는 배제하고, 실험적 결과를 중심으로 소개함으로써 다소 생소한 주제에 대하여 독자들이 보다 쉽게 이해하고 접근하는 것을 목적으로 내용을 전개하고자 한다.

본 주제에 대한 이해를 위해서는 우선 열원 및 광원으로서 레이저가 갖는 다른 기기들과 차별화 되는 특성들을 살펴볼 필요가 있다. 첫째, 레이저는 단파장의 빛을 방출한다. 물질별로 흡수하는 빛의 파장 영역 및 정도가 다르기 때문에, 적절한 파장의 레이저를 사용하면 물질 가공 시, 특정 물질에만 선택적으로 레이저가 흡수 또는 투과되도록 할 수 있다. 둘째, 레이저는 매우 빠른 열원이다. 레이저가 on 상태로 되어 물질이 레이저를 흡수하면 즉각적으로 온도가 올라가며 off 상태로 되면 즉각적으로 온도가 내려가게 된다. 이러한 특성은, 오븐이나 핫플레이트 등 일반적인 열원과는 매우 다른 특성이다. 셋째, 디지털화된 파라미터로 출력 조절이 가능하다. 일반적인 열원의 경우 온



그림 1 (a) 연속발진레이저의 예; (b) 펄스레이저 펄스폭의 비유; (c) 펄스레이저 반복률의 비유

도가 설정 온도에 이르기 위해서는 상온에서부터 설정 온도 사이의 온도를 연속적으로 거쳐야만 하지만, 레이저는 설정 출력에 즉각적으로 도달하기 때문에 적절한 공정 변수를 매우 빠르게 찾을 수 있다. 넷째, 레이저를 이용하면 기판의 열적 손상을 최소화할 수 있다. 적절한 파장을 선택하면 기판에는 열이 직접적으로 흡수되지 않게 하면서, 레이저를 흡수하는 물질은 매우 빠른 속도로 가열하고 빠른 속도로 식힐 수 있기 때문에 플라스틱 같은 열에 약한 기판에 증착된 물질 가공에도 효과적으로 적용 가능하다. 다섯째, 다양한 종류의 빛 방출 특성을 갖는 레이저가 존재한다. 스위치를 켜면 계속적으로 빛이 방출되는 연속 발진레이저(continuous wave laser)가 있는 반면, 스위치를 켜면 일정 기간 동안 에너지를 모았다가 매우 짧은 시간 동안 한 번에 방출하는 펄스레이저(pulse laser)도 있다. 그림 1에 비유적으로 나타낸 바와 같이, 영화 속 아이언맨의 손바닥에서 방출되는 레이저는 연속 발진 레이저의 예로 볼 수 있으며, 게임 속 캐릭터처럼 기를 모았다가 장풍을 쏘는 형태는 펄스레이저라고 생각하면 이해가 쉽게 될 것이다. 또한, 펄스레이저의 펄스폭(pulse width)에 따라 나노초, 피코초, 펨토초 레이저 등 다양한 형태가 존재하며, 같은 펄스폭을 갖는 레이저도 반복률(repetition rate)에 따라 다양한 특성을 갖는다. 마지막으로, 레이저는 매우 작은 영역에 집광이 가능하다. 면적밀도는 초점 크기의 제곱에 반비례하기 때문에, 초점을 작게 하면 저출력 레이저를 이용하여도 매우 큰 출력 밀도를 얻을 수 있다. 또한, 주변부에는 영향을 미치지 않으면서 매우 작은 영

*레이저는 일반적인 열원 및 광원과는 차별화 되는 여러 가지 특성을 가지며 이를 이용하여 나노물질을 가공하면 리소그래피 과정 없이 여러 종류의 기판 상에 전극을 패터닝할 수 있다.*

*레이저를 이용하면 금속산화물 박막의 전도도를 획기적으로 올리거나, 금속산화물 나노입자를 환원시켜 고전도도의 금속 전극을 제작할 수 있다. 이러한 결과는 일반적인 열원으로는 대기 상태에서 얻을 수 없다.*

역에만 열 또는 빛을 효과적으로 가할 수 있다.

이러한 레이저의 특성들을 이용하여 그 동안 많은 종류의 연구들이 수행되어 왔다. 그 중의 하나가 레이저를 이용한 나노물질 가공(processing)이다. ‘물질 가공’은 표면처리(surface treatment), 소결(sintering, annealing), 식각

(ablation), 재결정(recrystallization)부터 합성(synthesis)에 이르기까지 여러 형태를 모두 포함하는데, 여기서는 나노입자의 ‘소결’ 공정에 초점을 맞추고자 한다. 모든 물질은, 크기가 작아질수록 부피 대비 겉면적의 넓이가 커진다. 겉면적의 비율이 커질수록 물질 표면의 원자들이 물질의 화학적 물리적 성질에 큰 영향을 미치게 되는데, 이 때문에 일어나게 되는 현상 중의 하나가 녹는점 하강(melting point depression) 현상이다. 이러한 이유로, 금(Au)은 덩어리(bulk) 물질일 때 녹는점이 1000℃가 넘지만 입자 크기가 3nm 정도 되면 녹는점이 약 200℃ 정도까지 내려간다. 따라서 작은 열원으로도 금 나노입자를 소결할 수 있다. 한편, 나노입자를 용매에 고르게 분산하여 나노입자 잉크를 제조하면 스핀코팅, 딥코팅, 블레이딩 등의 코팅 기법을 이용하여 진공 과정 없이도 기판 위에 박막을 증착할 수 있다. 이렇게 생성된 박막에 레이저를 조사하면 원하는 부분만 선택적으로 소결할 수 있고, 소결된 부분은 그렇지 않은 부분에 비해 기판에의 접착력이 더 좋기 때문에, 소결되지 않은 부분만 선택적으로 제거하면 원하는 형태의 전극을 간단하게 패터닝(patterning) 할 수 있다. 또한, 위에서 언급한 레이저의 특성으로 인하여 기판의 열손

상을 최소화할 수 있으므로 플라스틱 등 열에 약한 소재를 기판으로 이용할 수 있다. 이러한 접근법은 다단계로 이루어진 일반적인 리소그래피 공정 없이도 전극 패터닝을 가능하게하기 때문에 차세대 전극형성 방법으로 최근 10여 년 전부터 현재까지 꾸준히 연구되어오고 있다.

이러한 연구는 금, 은과 같은 귀금속류의 나노입자를 이용하여 시작되었는데, 귀금속류 입자는 나노 크기에서도 산화가 더디게 진행되기 때문에, 나노입자를 적절한 열원으로 소결하면 상대적으로 용이하게 금속 전극 형성이 가능하다. 하지만, 구리, 니켈 등의 일반금속은 나노입자가 되면 급속히 산화되어 일반적인 조건에서 이들 금속의 나노입자는 금속산화물 상태로 존재하게 된다. 금속산화물 나노입자를 레이저 공정을 이용하여 전도도가 높은 전극으로 형성하기 위해서는 금속산화물 내의 결함(defect)을 의도적으로 증가시켜 캐리어밀도(carrier density)를 높이거나, 소결과 환원(reduction) 반응을 동시에 일으켜 금속산화물을 금속 전극으로 변형시켜야 한다. 아래에서는, 레이저와 금속산화물 나노입자를 이용하여 전도도가 높은 전극을 형성하는 공정을 대표적인 금속산화물 소재별로 소개하고자 한다.

### UV 펄스 레이저와 산화아연(ZnO) 나노입자를 이용한 투명전극 제작

불순물이 도핑되지 않은 ZnO는 밴드갭(band gap)이 대략 3.3eV이므로 광자에너지가 이보다 낮은 가시광선은 흡수되지 못하므로 ZnO를 레이저로 가공하기 위해서는 UV 영역대의 빛을 방출하는 레이저가 필요하다. 그림 2는 ZnO 나노입자 잉크와 반복률이 수십 MHz로 매우 높은 피코초 레이저로 ZnO 나노입자를 가공하여 제작한 ZnO 박막을 보여준다(Appl. Phys. A, 2012, 107, 161-171). ZnO는 n-type 반도체 물질로서, 도핑되지 않은 ZnO의 경우, 격자 내의

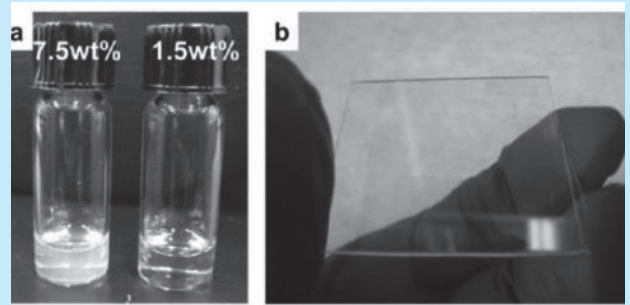


그림 2 (a) ZnO 나노입자 잉크(숫자는 나노입자의 농도); (b) 레이저로 가공된 ZnO 박막

결함(defect) 정도에 의해 전도도가 달라지지만 일반적으로 매우 낮다. 이러한 ZnO 나노입자로 이루어진 박막에 피코초 레이저를 조사하면 박막의 온도가 Zn-O 결합이 끊어질 정도의 순간적으로 높게 올라가므로 격자 내의 결함이 증가하고, 이와 동시에 나노입자들이 소결되면서 박막의 전도도가 큰 폭으로 올라가게 된다. 이 때, ZnO가 Zn으로 환원되는 것은 아니기 때문에, 투명도는 높이 유지된다. 또한, 레이저 출력을 조절하여 전도도를 매우 큰 범위( $\sim 10^4$ )에서 인위적으로 조절 가능하다. Zn-O 결합은 결합력이 매우 강한 이온결합이므로 레이저가 아닌 일반적인 열원으로는 Zn-O 결합을 순간적으로 끊어버릴 정도의 에너지를 추가하기는 거의 불가능하다. 레이저 공정으로 얻을 수 있는 ZnO의 최저 비저항은 대략  $1 \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 산업용으로 사용되는 투명전극의 비저항인  $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 보다는 1000배 정도 높으므로 ZnO 박막의 비저항을 더욱 낮추기 위해서는 Al, In, Ga 등의 불순물 첨가가 필요하며 이와 관련된 연구도 오랜 기간 동안 활발하게 진행되고 있다.

### 적외선 레이저와 인듐주석산화물(ITO) 나노입자를 이용한 투명전극 제작

ITO(tin doped indium oxide)는 투명도와 전도도가 모두 높은 물질로, 일상에서 접할 수 있는 TV/모니



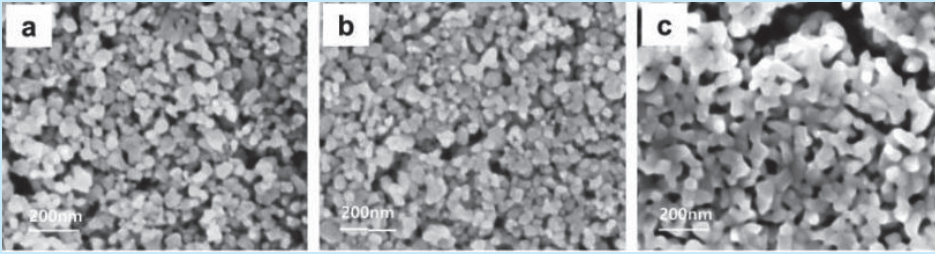


그림 3 ITO 나노입자 박막의 (a) 소결 전; (b) 450°C 오븐 소결 후; (c) 레이저 소결 후의 SEM이미지

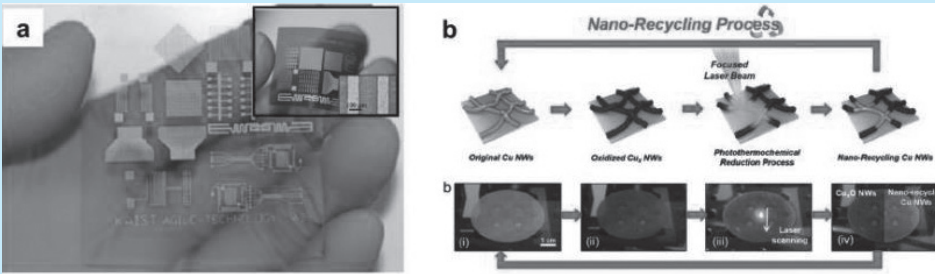


그림 4 (a) 산화구리 나노입자의 레이저 가공으로 패터닝 된 구리 전극 사진; (b) 레이저에 의해 반복적으로 환원된 산화구리 나노와이어 박막의 사진 및 개념도

터 화면과 휴대폰의 터치스크린 등은 대부분 ITO를 진공 증착하여 만들어지고 있다. 하지만, ITO 나노입자 잉크를 레이저로 소결하면 진공 과정을 이용하지 않고도 투명전극을 생성할 수 있다. Pan( Appl. Phys. A, 2011, 104, 29-38)과 Shin(Ceram. Int., 2016, 42, 13983-13989) 등은 1530~1560nm 파장의 적외선 레이저를 ITO 나노입자 박막에 조사하여 전도도가 높은 투명전극을 생성하는 연구를 발표하였다. ITO도 ZnO와 같이 가시광선 영역에서 투명한 물질이지만, 높은 불순물 비율에 의해 전도대(conduction band) 내에 분포하고 있는 자유전자(free electron)가 레이저를 흡수하는 자유캐리어흡수(free carrier absorption)가 일어나기 때문에 광자에너지가 ITO의 밴드갭보다 작은 적외선 레이저도 ITO에 잘 흡수된다. ITO는 자체적으로 전도도가 높은 물질이기 때문에, 적절한 온도로 소결하여 전류경로(current path)를 형성하면 전도도가 높은 박막을 형성할 수 있다는 점에서 금속나노입자 소결과 비슷한 점이 있다. 하지

만, 소결 시 주위에서의 산소 공급 유무에 따라 활성화되는 Sn 불순물의 양이 달라지므로 소결환경에 영향을 받게 된다. 연구결과에서는 산소가 없는 상태에서 레이저 소결 시 생성된 박막의 비저항( $1.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )은 대기 상태에서 레이저 소결을 진행한 경우보다 대략 10배 정도 낮게 보고되었다. 또한, 레이저 소결에 의해 형성된 ITO 박막의 비저항은 진공증착에 의해 형성된 박막보다 10배 정도 높다고 알려져 있다. 그림

3은 ITO 나노입자를 소결하기 전, 450도 오븐에서 소결 후 그리고 레이저 소결 후의 전자현미경 사진을 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 레이저로 소결된 박막은 오븐에서 소결된 나노입자들이 서로 이어져 전류경로가 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

### 적외선 레이저와 산화구리(II)(CuO) 나노입자를 이용한 구리 전극 패터닝

나노입자 잉크 내에서 나노입자들이 서로 뭉치지 않고 안정적으로 분산되기 위해서는 나노입자 표면을 감싸고 있는 물리적 또는 화학적 막이 필요하다. 이러한 막은 나노입자가 합성되는 과정에서 입자 표면에 생성되는 경우도 있고, 나노입자 합성 후 용매에 분산시키는 과정에서 별도의 첨가물에 의하여 형성되기도 한다. 레이저를 금속산화물 나노입자가 도포된 박막에 조사할 경우, 박막 내부에 남아있는 용매나 나노입자 표면막(surface layer)의 성분이 금속산화

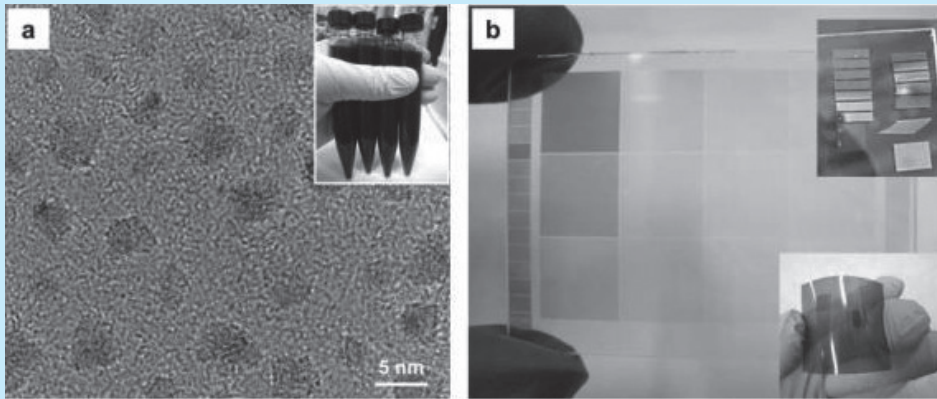


그림 5 (a) 산화니켈 나노입자의 TEM 이미지와 나노입자 잉크 사진; (b) 레이저에 의해 패터닝 된 니켈 전극 사진.

물과 반응하여 산화물이 금속으로 환원될 수 있다. 그림 4(a)는 산화구리(II)(CuO) 나노입자를 적당량의 PVP(polyvinylpyrrolidone)와 함께 에틸렌글리콜에 분산하여 만든 잉크를 스핀코팅으로 증착한 후 1070nm 파장의 연속발진 또는 고반복률의 펄스 레이저를 조사하여 만든 구리전극을 보여준다(J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 23664-23670). CuO는 밴드 갭이 약 1.2eV로서 1000nm 파장 근처의 빛들은 대역간 흡수를 통하여 잘 흡수할 수 있다. 산화구리 나노입자가 레이저에 의해 구리전극으로 형성되려면 환원소결(reductive sintering)반응, 즉, 소결과 환원이 모두 일어나는 반응이 필요한데, 이 연구의 경우에는 에틸렌글리콜의 온도가 순간적으로 올라가면서 형성된 아세트알데히드에 의해 산화구리 나노입자가 환원이 되어 구리나노입자가 되고 이어서 소결이 진행되어 구리 전극을 형성한다고 보고되었다. 그림 4(b)는 산화된 구리나노와이어를 레이저로 소결하여 환원시키는 연구 결과를 보여준다(Adv. Mater., 2015, 27, 6397-6403). 산화된 구리나노와이어 전극에 에틸렌글리콜을 도포하고 레이저를 조사하면 환원이 되는 결과를 보여주며 에틸렌글리콜이 환원제의 역할을 함을 확인해준다. 다만, 여러 연구결과들에 의하면 분산제로서 첨가된 PVP도 산화금속의 환원반

응을 일으키는 환원제로서의 역할을 하는 것으로 알려져 있으므로, PVP가 첨가된 산화구리 나노입자 잉크의 환원과정에서는 용매 및 분산제 모두가 환원제의 역할을 한다고 할 수 있으며, 관련 메커니즘에 대해서는 보다 명확하게 밝혀져야 할 부분들이 남아 있다.

### 가시광선 연속발진 레이저와 산화니켈 나노입자를 이용한 니켈 전극 패터닝

니켈은 덩어리 물질 기준으로 비저항이 약  $7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 로서 구리( $1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )에 비하여 크게 높지 않으면서도 고내식성, 고내열성의 성질이 우수하기 때문에 여러 가지 용도의 전극 및 합금 소재로 널리 쓰이는 물질이다. 하지만, 나노입자를 이용한 니켈 전극 제작에 대한 연구는 위에서 언급한 재료들에 비해 다소 늦게 이루어졌다. 니켈 역시 나노 입자로 되면 쉽게 산화되기 때문에 레이저를 이용하여 니켈전극을 생성하는 공정은, 구리의 경우와 마찬가지로 산화니켈 나노입자를 환원 소결하는 방식을 택하여야 한다. 그림 5는 5nm 이하 크기의 매우 작은 산화니켈 나노입자 입자 및 잉크와 이를 514.5nm 파장의 연속발진레이저로 가공하여 생성한 니켈 전극을 보여준다(ACS Nano, 2014, 8, 9807-9814). 산화니켈 나노잉크는 검은 색깔을 띠며 가시광선의 녹색에 해당하는 514.5nm 파장을 매우 잘 흡수한다. 매우 작고 고른 크기 분포를 갖는 나노입자를 사용하였기 때문에 고해상도의 전극 생성이 가능하였고, 전극의 표면도 매끄럽게 형성되어 정반사(specular reflection)에 의해 반짝이는 표면을 갖는다. 이 연구에서는 산화구리 나

노입자 잉크에서 사용된 에틸렌글리콜이나 PVP가 사용되지 않고도 산화니켈의 환원소결 반응이 성공적으로 일어났다. 이는 나노입자 잉크의 용매로 사용된 톨루엔과 나노입자 합성 시 나노입자 표면에 형성된 표면층의 영향으로 이해할 수 있으나, 보다 명확한 메커니즘에 대해서는 추가 연구가 필요한 상황이다.

지금까지, 레이저와 금속산화물 나노입자를 이용하여 전도도가 높은 전극을 형성하는 공정에 대하여 알아보았다. 레이저가 갖는 특성들을 이용하면 대기 상태에서 일반적인 열원으로는 불가능한 화학적 반응을 일으키거나, 일반 열원에서는 사용할 수 없는 플라스틱 기판을 이용하는 공정이 가능하다. 또한, 선택적 소결을 할 수 있기 때문에 별도의 리소그래피 공정

없이 원하는 형태로 전극을 패터닝할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 대기 상태에서 금속산화물에 열이 가해지면 산화가 가속화되지만, 레이저와 나노입자 잉크를 이용하면 열을 가함으로써 환원반응을 일으킬 수 있고, 열을 가하는 시간이 매우 짧으므로 산화 반응을 억제할 수 있으며 이러한 현상은 펄스레이저는 물론 연속발진 레이저를 이용하여도 발생시킬 수 있다. 한편, 레이저에 의한 금속산화물 나노입자에 일어난 현상에 대해서는 이론적으로 보다 명확히 밝혀져야 할 사항들이 있는데, 이에 대한 연구는 학제적 연구 주제로서 꾸준히 수행할 충분한 가치가 있으므로 앞으로도 지속적인 연구가 필요하다.