

## 직접패턴형 SnO<sub>2</sub> 박막의 전도성 나노구조체 첨가연구

김현철 · 박형호<sup>†</sup>  
연세대학교 신소재공학과

### Direct-Patternable SnO<sub>2</sub> Thin Films Incorporated with Conducting Nanostructure Materials

Hyuncheol Kim and Hyung-Ho Park<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(2010년 9월 16일 접수 : 2010년 9월 27일 최종수정 : 2010년 9월 27일 채택)

**Abstract** There have been many efforts to modify and improve the properties of functional thin films by hybridization with nano-sized materials. For the fabrication of electronic circuits, micro-patterning is a commonly used process. For photochemical metal-organic deposition, photoresist and dry etching are not necessary for microscale patterning. We obtained direct-patternable SnO<sub>2</sub> thin films using a photosensitive solution containing Ag nanoparticles and/or multi-wall carbon nanotubes (MWNTs). The optical transmittance of direct-patternable SnO<sub>2</sub> thin films decreased with introduction of nanomaterials due to optical absorption and optical scattering by Ag nanoparticles and MWNTs, respectively. The crystallinity of the SnO<sub>2</sub> thin films was not much affected by an incorporation of Ag nanoparticles and MWNTs. In the case of mixed incorporation with Ag nanoparticles and MWNTs, the sheet resistance of SnO<sub>2</sub> thin films decreased relative to incorporation of either single component. Valence band spectral analyses of the nano-hybridized SnO<sub>2</sub> thin films showed a relation between band structural change and electrical resistance. Direct-patterning of SnO<sub>2</sub> hybrid films with a line-width of 30 μm was successfully performed without photoresist or dry etching. These results suggest that a micro-patterned system can be simply fabricated, and the electrical properties of SnO<sub>2</sub> films can be improved by incorporating Ag nanoparticles and MWNTs.

**Key words** SnO<sub>2</sub> thin film, nanohybridization, Ag nanoparticles, multi-wall carbon nanotubes, photochemical metal-organic deposition.

### 1. 서 론

투명 전도성 산화물중 하나인 인듐주석산화물(In doped SnO<sub>2</sub>, ITO)는 태양전지와 광전자소자의 투명 전자 재료로 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 ITO는 인듐의 고갈과 이로 인한 고가격화, 수소 플라즈마에서의 불안정성 등의 단점을 가지고 있는데,<sup>2)</sup> 이로 인하여 높은 광투과율, 화학적 안정성, 저가격의 특징을 가지는 SnO<sub>2</sub>이 ITO를 대체하기 위한 재료로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 SnO<sub>2</sub>의 전도성이 ITO보다 나쁘기 때문에 ITO를 대체하기 위해서는 SnO<sub>2</sub>의 전도성 향상이 요구되고 있다. 나노크기의 재료와의 혼성화에 의한 전기적 특성의 조절 및 향상에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며,<sup>4,5)</sup> Ag 나노입자의 경우 독특한 광학적·전기적 특성 때문에 전자산업 분야에서 많이 사용되고 있으며, 혼성화에도 폭넓게 사용되고 있

다.<sup>6,7)</sup> 게다가 탄소나노튜브와의 혼성화 또한 많이 이루어지고 있는데,<sup>8)</sup> 이는 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotubes, MWNTs)와 단일벽 탄소나노튜브(single-wall carbon nanotubes, SWNTs)의 우수한 전기적·열적 전도성과 기계적 특성 때문이다.<sup>9,10)</sup>

전자소자회로를 제작하는 공정에서는 마이크로 패터닝 공정이 단계적으로 이루어 지게 된다. 그러나 기존의 식각 공정은 박막에 물리적 결함을 야기시키고 물성의 저하를 일으키는 문제점을 가지고 있다. 또한 식각공정시 사용하는 유독물질로 인한 오염을 유발시킨다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 광화학적 금속유기물 증착법(photochemical metal-organic deposition, PMOD)을 이용한 직접패턴 형성 방법을 사용할 수 있다.<sup>11)</sup> PMOD를 이용할 경우 코팅된 박막이 네거티브 포토레지스트 역할을 하여 포토레지스트와 식각공정 없이 마이크로 패터닝의 형성이 가능해지고 식각공정에 의한 문제점의 발생을 방지할 수 있다.

본 연구에서는 Ag 나노입자와 MWNTs의 첨가를 통한 SnO<sub>2</sub>박막의 광학적·전기적 특성의 변화에 대해 알아보

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : hhpark@yonsei.ac.kr (H. -H. Park)

았으며, 광감응성 재료의 사용과 UV 조사를 통해 Ag 나노입자와 MWNTs가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 박막의 직접패턴을 형성해 봄으로써 식각공정에 의한 문제점을 방지할 수 있는 마이크로 패턴형성 공정을 확립하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Ag 나노입자 합성

Ag 나노입자는 Ag 2-ethylhexanoate와 dimethyl sulfoxide를 이용한 환원법을 사용하여 합성하였으며, Ag 나노입자의 크기를 일정한 크기로 조절하기 위하여 trisodium citrate를 capping agent로 첨가하였다.<sup>12)</sup> 100도에서 24시간동안 반응시켜 Ag 나노입자를 합성하였으며, Ag 나노입자의 형성은 UV-Vis.을 이용한 흡수 스펙트럼 측정을 통해 확인하였다.

### 2.2 SnO<sub>2</sub> 형성용액 합성

SnO<sub>2</sub> 박막은 PMOD법을 이용하여 형성하였다. SnO<sub>2</sub> 박막제조를 위한 광감응성 재료로 tin 2-ethylhexanoate (Sn[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)가 사용되고, 용매와 안정화제로 4-methyl-2-pentanone과 monoethanolamine이 사용되었다. Tin 2-ethylhexanoate를 4-methyl-2-pentanone에 0.3 몰농도로 용해시키고 monoethanolamine은 1.0의 몰비율로 첨가하였으며, 용해시킨 광감응성 용액은 상온에서 3시간동안 교반하였다.

Ag 나노입자와 MWNTs를 SnO<sub>2</sub>박막에 첨가하기 위해서 2-1절에서 합성한 Ag 나노입자 용액과 구매한 MWNTs (CM-95, ILJIN Nanotech)을 계량하여 0.005 at%의 Ag 나노입자와 0.025 wt%의 MWNTs가 첨가된 광감응성 SnO<sub>2</sub> 용액을 제조하였다. 혼합시킨 용액은 상온에서 3시간동안 교반하고 Ag 나노입자와 MWNTs의 용액내 균일한 분산을 위하여 초음파 발생기를 사용하였다.<sup>13,14)</sup>

### 2.3 SnO<sub>2</sub> 박막형성 및 측정

혼합한 SnO<sub>2</sub> 형성용액은 2,000 rpm으로 20초동안 스핀코팅으로 박막을 형성하였으며, 코팅시 기판은 두 가지를 사용하였다. Corning 1737 유리기판은 박막의 결정성, 광학적·전기적 특성을 측정하기 위해 사용하였으며, 실리콘 기판은 UV 조사에 의한 직접패턴의 형성을 확인하기 위해 사용하였다. 스핀코팅으로 코팅된 박막은 365 nm의 파장을 가지는 UV를 18분간 조사시키고 UV가 조사되지 않은 부분의 제거를 위하여 용액 제조시 사용한 용매(4-methyl-2-pentanone)로 세정하였다. 세정 후 N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 기판에 남은 용매를 제거하고 tubular furnace에 넣고 400도의 산소분위기에서 10분간 건조함으로써 용매와 유기물들을 제거하였다. 약 100 nm의 두께를 가지는 박

막을 얻기 위하여 스핀코팅, UV조사, 세정, 건조공정을 2회씩 반복 진행하였다. 박막의 최종열처리는 tubular furnace를 이용하여 400, 500, 600도의 산소분위기에서 1시간 동안 진행하였으며, 박막의 결정성은 Cu k $\alpha$  방사선을 이용한 XRD (D/MAX-200, Rigaku)를 이용하여 확인하고, 면저항은 four-point probe를 이용하여 측정하였다. SnO<sub>2</sub> 박막의 광투과도 측정은 UV-VIS-NIR 분광기(V-570, Jasco)를 이용하였으며, 포항방사속기 8A2 PES 빔라인에서 가전자대 스펙트럼을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Ag 2-ethylhexanoate의 환원법으로 형성시킨 Ag 나노입자 용액의 광흡수 스펙트럼 관찰을 통해 Ag 나노입자의 흡수피크가 401 nm 부근에서 좁게 나타났으며 이러한 흡수피크가 나타나는 이유는 크기가 조절된 Ag 나노입자의 표면 플라즈몬 공명현상에 의한 것이다.<sup>15)</sup> 즉 Ag 나노입

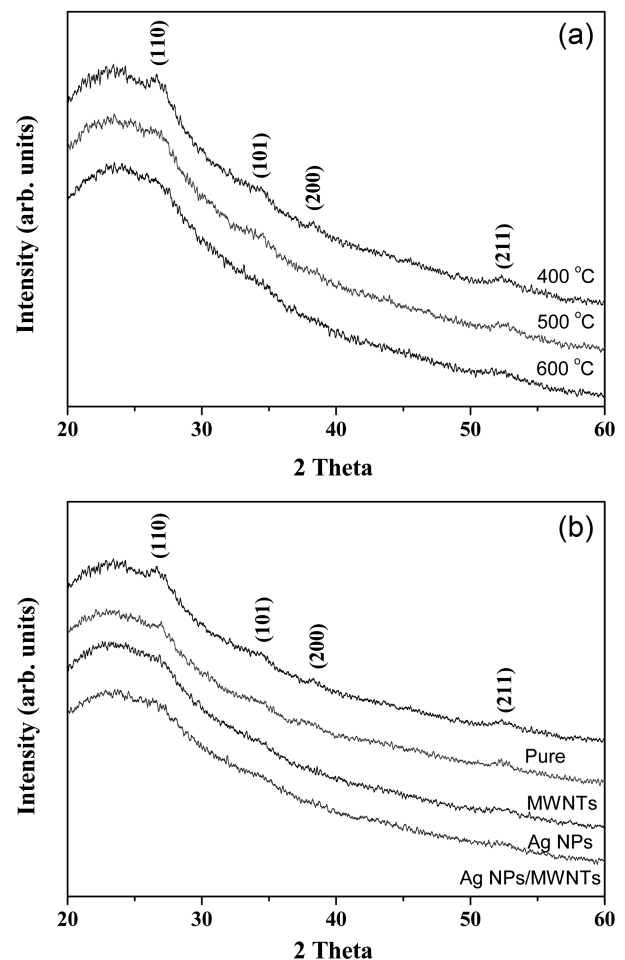


Fig. 1. XRD patterns of (a) SnO<sub>2</sub> films annealed at 400, 500, and 600°C and (b) SnO<sub>2</sub> films with 0.005 at% Ag nanoparticles and 0.0025 wt% MWNTs annealed at 600°C.

자는 용액내에서 capping agent인 trisodium citrate에 의해 5 nm 부근으로 대략적으로 균일하게 크기가 조절된 상태이며, 이로 인해 401 nm에서 좁게 흡수피크가 나타난다.<sup>12)</sup>

Ag 나노입자와 MWNTs를 첨가시킨 SnO<sub>2</sub> 박막을 400, 500, 600도에서 열처리한 뒤 XRD 측정을 통해 얻은 회절패턴을 Fig. 1에 도시하였다. XRD 측정 결과 Fig. 1에 나타난 회절패턴은 SnO<sub>2</sub> cassiterite 결정상의 회절피크인 (110), (101), (200), (211)과 일치하였다.<sup>16)</sup> 열처리 온도가 증가할수록 회절패턴의 세기가 증가하였으며 이는 SnO<sub>2</sub> 박막의 결정성이 열처리 온도가 증가할수록 향상되었음을 의미한다.<sup>17)</sup> Ag 나노입자와 MWNTs를 첨가시킨 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우에도 동일한 회절패턴이 관찰되었으며 이들의 첨가는 SnO<sub>2</sub> 박막의 결정성에 큰 변화를 주지 않고 회절패턴의 강도만을 감소시켰다. 회절패턴 세기의 감소는 SnO<sub>2</sub> 박막에 첨가된 Ag 나노입자와 MWNTs가 불순물로 작용하여 박막의 결정성장을 방해하였기 때문이다.

Fig. 2에는 Ag 나노입자와 MWNTs 첨가에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 투과도 변화를 나타내었다. 열처리 온도가 증가될

수록 SnO<sub>2</sub> 박막의 투과도는 감소되었으며, 열처리 온도 증가에 의한 투과율 감소는 SnO<sub>2</sub> 박막의 구조적 균일성과 결정성의 증가와 고온의 열처리과정에서 SnO<sub>2</sub> 표면에 산소공공의 형성으로 인해 생성된 표면결함에 의한 광산란의 증가에 의한 것이다.<sup>18,19)</sup> Fig. 2(b)에서 보이는 것처럼, 가시광선영역에서 Ag 나노입자와 MWNTs 첨가에 따라 투과율이 감소되었으며 이는 Ag 나노입자가 가지는 UV 흡수특성에 의한 광흡수와 MWNTs에 의한 광산란 때문이다.<sup>20)</sup>

Ag 나노입자와 MWNTs의 첨가에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 면저항 값을 four-point probe로 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 측정결과를 통해 Ag 나노입자와 MWNTs의 첨가가 SnO<sub>2</sub> 박막의 면저항 변화에 영향을 주었음을 확인할 수 있었다. SnO<sub>2</sub> 박막의 면저항값은 열처리 온도가 증가될수록 감소되는 경향을 나타내었으며,<sup>21)</sup> 이는 Fig. 1(a)의 XRD 결과와 연계되어 결정성 향상에 따라 SnO<sub>2</sub> 박막의 면저항이 감소됨을 알 수 있다.<sup>22)</sup> Ag 나노입자와 MWNTs를 함께 첨가한 경우에는 각각 첨가한 경우보다 면저항 값이 감소함을 알 수 있었다. SnO<sub>2</sub> 박막의 전기적 특성향상에 관한 이전 실험결과에서 논의하였듯이,<sup>23,24)</sup> Ag 나노입자에 의한 전자방출과 MWNTs 표면의 π-결합에 의한 전자의 이동도 증가에 의해 SnO<sub>2</sub> 박막의 면저항이 감소하였을 것으로 예상할 수 있다. Ag 나노입자의 전도성 향상기구가 서로 상이하기 때문에 Ag 나노입자와 MWNTs를 동시에 첨가한 경우 전도기구가 각기 작용하여 면저항 값이 보다 더 감소된 것으로 보인다.

Ag 나노입자와 MWNTs의 첨가에 의한 SnO<sub>2</sub> 박막의 가전자대 스펙트라를 얻기 위하여 100 eV의 광자에너지를 이용하여 PES 측정을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 각각의 경우의 페르미 에너지(E<sub>F</sub>)는 스펙트라의 onset energy (98 eV)로 동일하였다.<sup>25)</sup> Ag 나노입자를

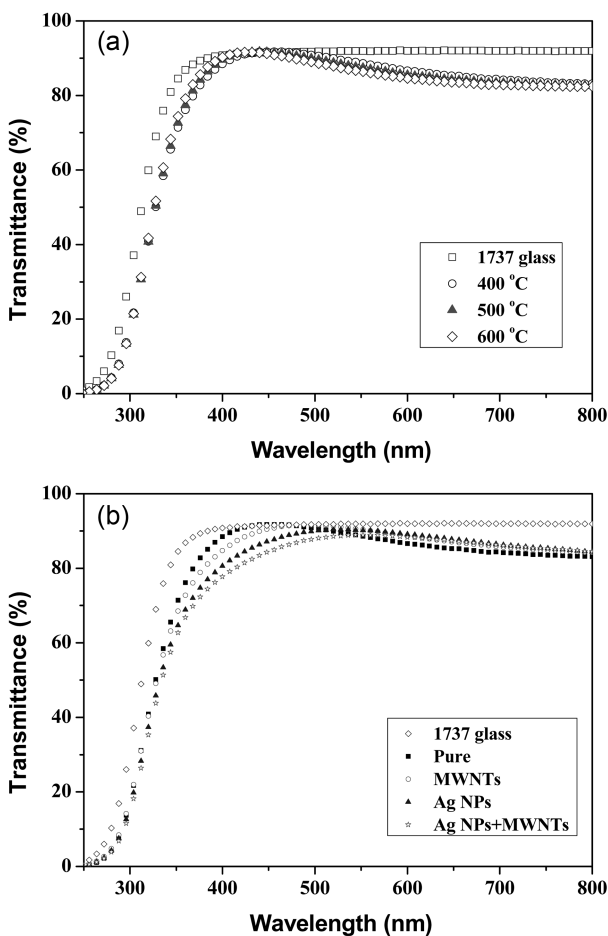


Fig. 2. Optical transmittance of (a) SnO<sub>2</sub> films annealed at 400, 500, and 600°C and (b) 0.005 at% Ag nanoparticles and 0.025 wt% MWNTs incorporated SnO<sub>2</sub> films annealed at 400°C.

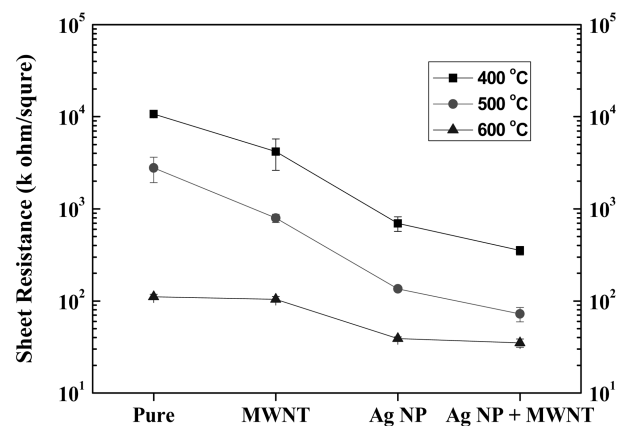
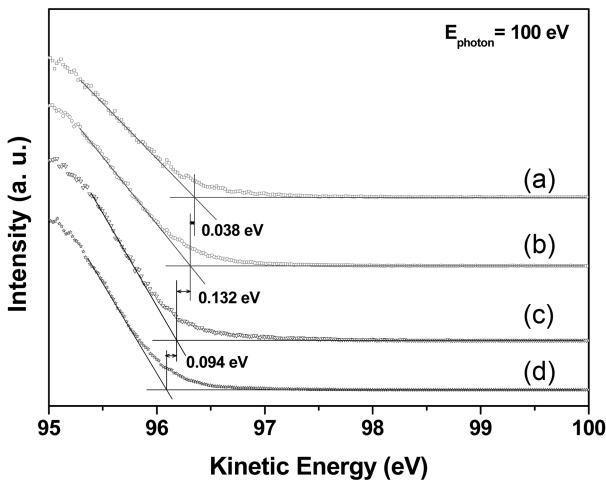
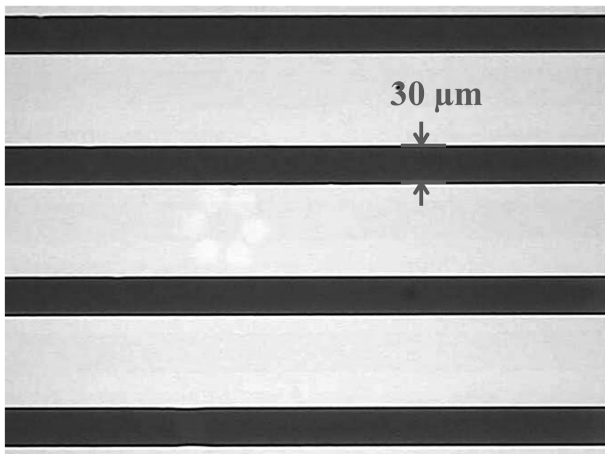


Fig. 3. Sheet resistance of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> hybrid films containing 0.005 at% Ag nanoparticles and 0.025 wt% MWNTs after annealed at 400, 500, and 600°C.



**Fig. 4.** Valence band spectra of valence band maximum region of SnO<sub>2</sub> hybrid films containing 0.005 at% Ag nanoparticles and 0.025 wt% MWNTs anneal at 400°C. (a) Ag NPs, (b) Ag NPs + MWNTs, (c) SnO<sub>2</sub> and (d) MWNTs.



**Fig. 5.** Optical micrograph of SnO<sub>2</sub> film incorporated with 0.005 at% Ag nanoparticles and 0.025 wt% MWNTs dried at 300°C for 10 min.

첨가한 SnO<sub>2</sub>박막은 순수한 SnO<sub>2</sub>박막보다 높은 최대가전 자대에너지(valence band maximum energy,  $E_{VBM}$ ) 값을 나타내고 MWNTs를 첨가한 경우에는 보다 낮은  $E_{VBM}$ 를 나타내었다.  $E_{VBM}$ 의 이동은 가전자대에 존재하는 전자의 농도와 연관이 있으며, Ag 나노입자를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우 Ag 나노입자로 부터의 전자방출에 의해 전자 농도가 증가하고, MWNTs를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우 MWNTs가 첨가된 만큼 자유전자의 농도가 줄어들기 때문에  $E_{VBM}$ 값이 낮아지는 것으로 보인다. Ag 나노입자와 MWNTs를 같이 첨가한 경우에는 순수한 SnO<sub>2</sub>박막보다는  $E_{VBM}$ 이 크지만 Ag 나노입자를 첨가한 경우보다 낮게 관찰되었으며 면저항 값은 보다 더 감소되었는데, 이는 전자농도는 감소하지만  $\pi$ -결합에 의한 전자의 이동도가 증가되었기 때문이다.

4-methyl-2-pentanone에 의해 UV가 조사되지 않은 영역을 제거함으로써 SnO<sub>2</sub>박막의 직접패턴 형성 가능성을 확인 할 수 있었으며 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에 보이는 어두운 영역은 Ag 나노입자가 첨가된 SnO<sub>2</sub>박막에 해당되고 밝은 부분은 실리콘 기판에 해당하며, Fig. 5에 보듯이 30  $\mu$ m의 패턴이 형성되었음을 확인 할 수 있는데 이를 통해 PMOD에 의한 마이크로 패턴형성이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

SnO<sub>2</sub>박막의 결정성은 Ag 나노입자와 MWNTs의 첨가에 큰 영향을 받지 않았으며 SnO<sub>2</sub>박막의 투과도는 Ag 나노입자와 MWNTs의 첨가에 따라 조금 감소하였다. 그러나 Ag 나노입자와 MWNTs를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우 첨가하지 않은 SnO<sub>2</sub> 박막보다 면저항이 감소하였으며, 두 가지를 동시에 첨가한 경우 각각의 경우보다 더 감소되었다. 이를 통해 Ag 나노입자에 의한 전자방출과 MWNTs 표면의  $\pi$ -결합이 SnO<sub>2</sub>박막의 면저항 감소의 주된 원인으로 작용하였음을 확인할 수 있었고, Ag 나노입자와 MWNTs의 동시 첨가로 면저항값을 보다 더 향상시킬 수 있음을 확인 하였다. Ag 나노입자가 첨가된 SnO<sub>2</sub>박막의 30  $\mu$ m의 직접패턴이 광감응성 용액과 UV 조사에 의한 PMOD법으로 포토레지스트와 식각공정 없이 형성됨을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2008년도 정부재원 (교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2008-313-D00592).

#### 참 고 문 헌

1. G. Frank and H. Kostlin, *Appl. Phys. A*, **27**, 197 (1982).
2. H. Kim, J. S. Horowitz, W. H. Kim, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films*, **420**, 539 (2002).
3. V. V. Simakov, O. V. Yakusheva, A. I. Grebennikov and V. V. Kisin, *Tech. Phys. Lett.*, **31**, 339 (2005).
4. B. Houng, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 251922 (2005).
5. X. Dai and R. G. Compton, *Anal. Sci.*, **22**, 567 (2006).
6. B. Shan, G. W. Lakatos, S. Peng and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173109 (2005).
7. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **100**, 272 (1992).
8. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000).
9. H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, D. W. Smith Jr., L.

- Echegoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger and J. Ballato, *Adv. Mater.*, **14**, 1480 (2002).
10. J. Jeon, J. Choi, K. Moon, T. I. Lee, H. Moon, H. Y. Kim and J.-M. Myoung, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(2), 51 (2010) (in Korean).
11. H. H. Park, H. H. Park and R. H. Hill, *Sensor. Actuator. Phys.*, **132**, 429 (2006).
12. G. Rodriguez-Gattorno, D. Diaz, L. Rendon and G. O. Hernandez-Segura, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 2482 (2002).
13. H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, D. W. Smith, L. Echegoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger and J. Ballato, *Adv. Mater.*, **14**, 1480 (2002).
14. H. W. Lina, W. H. Hwu and M. D. Ger, *J. Mater. Process. Tech.*, **206**, 56 (2008).
15. Z. Jiang, W. Yuan and H. Pan, *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectros.*, **61**, 2488 (2005).
16. Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) No. 70-4177.
17. L. L. Díaz-Flores, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Galván, E. Prokhorov and J. González-Hernández, *J. Phys. Chem. Solid.*, **64**, 1037 (2003).
18. M. Krunko and E. Melikov, *Thin Solid Films*, **270**, 33 (1995).
19. S. W. Xue, X. T. Zu, W. L. Zhou, H. X. Deng, X. Xiang, L. Zhang and H. Deng, *J. Alloy. Compd.*, **448**, 21 (2008).
20. S. Wang, S. Boussaad and N. J. Tao, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3055 (2001).
21. E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, **71**, 237 (1980).
22. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
23. H. Kim, S. J. Wang, H. H. Park, H. J. Chang, H. Jeon and R. H. Hill, *Thin Solid Films*, **516**, 198 (2007).
24. H. Kim, H. H. Park, H. J. Chang, H. Jeon and H. H. Park, *Thin Solid Films*, **517**, 1072 (2008).
25. E. Itoh, M. Iwamoto, M. Burghard and S. Roth, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5146 (2000).